



Etude l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en oeuvre dans des tests d'ultrafiltration et de nanofiltration

Jacques Bikai

► To cite this version:

Jacques Bikai. Etude l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en oeuvre dans des tests d'ultrafiltration et de nanofiltration. Génie chimique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. NNT : 2015MULH8633 . tel-01316872

HAL Id: tel-01316872

<https://theses.hal.science/tel-01316872>

Submitted on 17 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Haute-Alsace

Ecole Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED 182)

THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Spécialité : Génie des procédés

par

Jacques Bikai

Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration

Soutenance effectuée le 15 décembre 2015 devant la commission d'examen :

Pr. Patrick Bourseau	Rapporteur	Université de Bretagne Sud
Dr. Sébastien Déon	Rapporteur	Université de Franche-Comté
Pr. Patrick Fievet	Examineur	Université de Franche-Comté
Dr. Bénédicte Lebeau	Examinatrice	Université de Haute-Alsace
Dr. Lionel Limousy	Directeur de thèse	Université de Haute-Alsace
Pr. Patrick Dutournié	Co-directeur de thèse	Université de Haute-Alsace

Dédicaces

*A mes parents,
A Nadège,
A mon fils Robert et ma fille Emilie.*

Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer mes sincères remerciements à Messieurs Patrick Bourseau et Sébastien Déon respectivement Professeur à l'Université de Bretagne Sud et Maître de Conférence HDR à l'Université de Franche-Comté pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur Patrick Fievet (Professeur à l'Université de Franche-Comté) et à Madame Bénédicte Lebeau (Directeur de recherche à l'Université de Haute-Alsace) pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à mes deux encadrants, Lionel Limousy et Patrick Dutournié, respectivement Maître de Conférences HDR et Professeur à l'Université de Haute Alsace, pour l'attention et l'intérêt constants qu'ils ont porté à mon travail de recherche au cours de ces trois années. Je voudrais aussi les remercier pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience avec laquelle ils ont accompagné mes travaux de thèse et la réalisation de ce manuscrit.

Ma profonde gratitude est adressée à Madame Cathie Vix, Directrice de l'IS2M (Institut de Science de matériaux de Mulhouse) et à Madame Bénédicte Lebeau responsable de l'équipe MPC (Matériaux à Porosité Contrôlée) de m'avoir accueilli dans ce laboratoire durant mes 3 années de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Mejdj Jeguirim qui m'a accueilli lors de ma première venue en France pour un stage de recherche au GRE en 2011 et 2012, pour l'ouverture d'esprit dans la recherche qu'il m'a communiqué et pour son amitié.

Je tiens aussi à remercier la *Fondation Pierre-et-Jeanne Spiegel* pour la bourse qu'elle a bien voulu m'accorder depuis janvier 2014. Je leur salue respectueusement pour cette marque de générosité.

Je remercie ensuite Monsieur Gérard Binder pour ces conseils et ces encouragements.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres permanents de l'équipe MPC pour leur accueil et conseils : Jean, Laure, Ludovic, Habiba, Séverine, Magali Gérald, Jocelyne, Joël...

Un grand merci à mes chers collègues doctorants et post-doctorant pour leur amitié et leur soutien dans les bons et difficiles moments passés ensemble : Ali, Gaëtan, Audrey, Laeticia, Danté, Ihab, Atika, Maeva, Laura, Pierrick, (post-doct), Emanuelle (post-doct), Aziz...

Un merci particulier à Ali Said mon compagnon de thèse avec qui nous avons passé quelques moments inoubliables lors de nos manipulations communes au cours de nos travaux de thèse, je te remercie pour l'aide et la volonté mutuelle je te souhaite une issue très favorable.

Mes remerciements vont aussi à l'Université de Douala au Cameroun et en particulier à l'Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technique (ENSET) de Douala pour m'avoir accordé plusieurs missions de recherche qui m'ont permis de me consacrer à ma thèse.

J'adresse également ma gratitude à monsieur le Docteur François Narcisse Njame pour son soutien sans cesse renouvelé au cours de ma thèse.

Je remercie mes frères et sœur chrétiens de La Maison de l'évangile pour leur soutien indéfectible et multiforme.

A tous ce qui de prêt ou de loin ont contribué de quelque manière que se soit à la réalisation de cette thèse qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Enfin, je remercie par dessous tout Dieu tout puissant qui a permis tout. Il m'a procuré secours, force et santé depuis toujours et en particulier durant ces trois années de thèse où fragilité et vulnérabilité sur tous les plans ne m'ont pas épargné.

Table des matières

Dédicaces.....	3
Rémerciements.....	5
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Etude bibliographique.....	23
1 Généralités sur la filtration membranaire	24
1.1 Notion de filtration membranaire	24
1.2 Procédés baromembranaires	25
1.2.1 La microfiltration (MF)	26
1.2.2 L'ultrafiltration (UF)	26
1.2.3 La nanofiltration (NF)	28
1.2.4 L'osmose inverse (OI).....	28
1.3 Modes de fonctionnement	29
1.3.1 Mode frontal.....	29
1.3.2 Mode tangentiel.....	30
2 Généralités sur les membranes permselectives.	31
2.1 Structure des membranes.....	31
2.1.1 Les membranes symétriques ou isotropes.....	31
2.1.2 Les membranes asymétriques.....	32
2.1.3 Les membranes composites.....	32
2.2 Géométrie des membranes.....	33
2.2.1 Membranes simples.....	33
2.2.2 Modules membranaires	34
2.3 Nature chimique des matériaux membranaires	35
2.3.1 Les membranes organiques	35
2.3.2 Les membranes minérales	36
3 Les membranes zéolithes	38
3.1 Les zéolithes	38
3.1.1 Origine.....	38
3.1.2 Structure poreuse des zéolithes	39
3.1.3 Propriétés acido-basiques des zéolithes	40
3.1.4 Les zéolithes utilisées dans ce travail.....	40
3.2 La synthèse des membranes zéolithes	44
3.2.1 Synthèse hydrothermale in-situ ou directe	44
3.2.2 Synthèse hydrothermale ex-situ ou indirecte	46
3.2.3 Synthèse par imprégnation à sec	47
3.3 Traitement des membranes zéolithes.....	49

3.3.1	Traitement thermique des membranes zéolithes	49
3.3.2	Traitements post-synthèse des membranes zéolithes	49
4	Perméation d'un solvant à travers une membrane de filtration.....	52
4.1	Flux volumique de perméation	52
4.2	Loi de Darcy et perméabilité hydraulique	52
4.2.1	La loi de Darcy	52
4.2.2	La perméabilité hydraulique.....	54
4.2.3	Flux de perméation durant la filtration de solutés chargés.....	55
4.3	Modèle de diffusion du solvant à travers une membrane poreuse	55
5	Grandeurs caractéristiques des membranes d'ultra/nanofiltration.....	57
5.1	Taux de rétention des solutés et couche de polarisation de concentration	57
5.1.1	Taux de rétention des solutés	57
5.1.2	Polarisation de la concentration	58
5.2	Les phénomènes d'exclusion.....	60
5.2.1	Les effets stériques	60
5.2.2	Les effets électriques	63
5.2.3	Les effets diélectriques	64
5.3	Utilisation de l'équation de Nernst-Planck pour le transfert d'un soluté à travers une membrane	65
5.4	Caractérisation de la porosité des membranes d'ultra et de nanofiltration.....	67
5.4.1	Caractérisation par des méthodes directes	67
5.4.2	Méthode indirecte : filtration d'un soluté neutre.....	70
5.5	Charge de surface d'une membrane – propriétés électriques	71
5.5.1	Origine de la charge de surface d'une membrane	71
5.5.2	La double couche électrique.....	73
5.5.3	Potentiel zêta	75
5.5.4	Potentiel d'écoulement.....	76
5.6	Propriétés diélectriques et interactions solution (solvant et solutés)/surface membranaire.....	78
5.6.1	Confinement dans les pores des membranes.....	78
5.6.2	Caractérisation des interactions surface – solvant.....	79
5.6.3	Interactions solvant/membrane de type apolaire (Théorie de Lifshitz).....	80
5.6.4	Interactions solvant/membrane de type polaire.....	80
5.6.5	Equation de Young - Dupré	81
6	Conclusion.....	82
	Notations	84
	Liste des tableaux	88
	Liste des figures	89

Références bibliographiques.....	90
Chapitre II: Matériels et méthodes.....	99
1 Membranes et caractérisations	101
1.1 Membranes utilisées	101
1.1.1 Le support membranaire.....	101
1.1.2 Les membranes zéolithes	104
1.1.3 Les membranes céramiques commerciales (TiO ₂).....	109
1.1.4 Liste des membranes utilisées	109
1.2 Techniques de caractérisation de surface des membranes.....	110
1.2.1 Diffraction des rayons X	110
1.2.2 Microscopie électronique à balayage	112
1.2.3 Fluorescence des rayons X.....	113
1.2.4 Manométrie d'adsorption d'azote	114
1.2.5 Angle de contact et méthode OWRK.....	115
1.3 Caractérisation des propriétés électriques	116
1.3.1 Détermination du potentiel zêta	116
1.3.2 Détermination du potentiel d'écoulement.....	118
2 Dispositifs et protocoles expérimentaux de conditionnement et de filtration.....	120
2.1 Le pilote d'ultrafiltration/nanofiltration (UF/NF)	120
2.2 Protocoles de filtration.....	122
2.2.1 Conditionnement des membranes	122
2.2.2 Tests de filtration des solutions.....	122
3 Méthodes analytiques utilisées lors des expériences de filtration	125
3.1 Conductimétrie / pH-métrie.....	125
3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	125
Listes des figures et tableaux.....	127
Références bibliographiques	128
Chapitre III: Stabilisation des propriétés hydrauliques des membranes..	129
Résumé	130
Publication 1.....	135
Chapitre IV: Modification des propriétés de surface de membranes zéolithiques.....	143
Résumé.....	144

Publication 2.....	150
Chapitre V: Evolution des propriétés des membranes zéolithes par traitement alcalin.....	157
Résumé.....	158
Publication 3.....	164
Conclusion générale et perspectives.....	171
Annexes	177
A.1 Complément sur la caractérisation de la porosité.....	178
A.1.1 La méthode BET	178
A.1.2 La méthode BJH.....	179
A.1.3 La méthode t-plot	180
A.1.4 La méthode DFT	181
A.1.5. Quelques résultats sur la caractérisation texturale issus de la littérature	181
A.1.6. Les boucles d'hystérèses	182
A.2 Complément sur la filtration	183
A.2.1 Photographie du pilote d'UF/NF (MPC).....	183
A.2.2 Tableau des résultats de conditionnement et de détermination du rayon de pores moyen des membranes	183

Introduction générale

Les procédés membranaires sont des technologies de séparation de plus en plus utilisées dans les industries depuis les années 70, grâce au développement des matériaux et des techniques de mise en œuvre des membranes. On les retrouve notamment dans différents secteurs industriels : industries chimiques, pharmaceutique, agroalimentaire, textile, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc. Plusieurs raisons permettent de justifier l'essor des techniques membranaires : la sévérité croissante de la réglementation sur la protection environnementale ou la course vers des technologies moins énergivores. Les procédés membranaires sont intéressants car ils présentent un triple avantage vis-à-vis des technologies conventionnelles concurrentes (distillation, séparation, extraction...). En effet, ils sont particulièrement économes en énergie, ils ne nécessitent aucun ajout de composé chimique pouvant conduire à un traitement aval et ils sont plus rapides, plus efficaces et facilement adaptables.

Le principe des procédés membranaires est basé sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'effet d'une force motrice. Cette dernière appliquée de part et d'autre des parois de la membrane entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante. La force motrice peut avoir trois origines, selon le procédé utilisé : un gradient de pression (procédés baromembranaires), un gradient de concentration (dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (électrodialyse). Les procédés baromembranaires peuvent être mis en œuvre soit en phase gazeuse (pervaporation), soit en phase liquide (microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI)). Chaque procédé baromembranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise ainsi que par des gammes de tailles des espèces pouvant être retenues par la membrane. Les plages de pressions de service sont réparties ainsi qu'il suit : MF (0,5 à 2 bar), UF (1 à 5 bar), NF (5 à 30 bar) et OI (30 à 100 bar). La MF est utilisée pour séparer des espèces dont la taille est de l'ordre du micromètre (cellules animales, levures, bactéries...), l'UF pour séparer des espèces de taille comprise entre 2 et 100 nm (peptides, protéines, virus, ...) et la nanofiltration pour traiter des espèces de taille inférieure à 2 nm (sucres, colorants, sels...) et l'OI est le seul procédé utilisant des membranes denses, permettant de séparer tous les solutés du solvant.

Parmi les différents types de membranes (organiques, minérales ou hybrides) les membranes céramiques présentent des avantages considérables (large gamme de pH et de température d'utilisation, grande résistance mécanique). La plupart de ces membranes sont

asymétriques, constituées d'une couche épaisse macroporeuse assurant la tenue mécanique (support membranaire) et d'une ou plusieurs couches actives qui assurent la sélectivité de la membrane (couches filtrantes).

Plusieurs phénomènes contribuent à la sélectivité d'une membrane au cours du transport de solutés : les effets stériques (liées à la différence de tailles entre le pore et le soluté), les effets électriques (liées aux charges électriques à la fois des solutés et celles de surface du matériau membranaire) et les effets diélectriques (conséquence du confinement, de la modification des lignes de champ électrique au voisinage de charges, et plus généralement de la liberté de mouvement des molécules du solvant et du soluté hydraté). Ces derniers effets restent assez difficiles à caractériser expérimentalement du fait du manque de techniques appropriées permettant de les mesurer directement.

Un des enjeux majeurs des procédés membranaires consiste à utiliser et/ou développer des membranes conférant des propriétés nouvelles aux procédés (voire des combinaisons de propriétés). En particulier, l'utilisation des matériaux zéolithiques comme couche filtrante a montré qu'après un traitement chimique, ces matériaux pouvaient acquérir des propriétés de sélectivités très particulières [1]. Les zéolithes sont des matériaux minéraux (aluminosilicates) qui présentent des propriétés spécifiques (acidité de surface, hydrophilicité variable selon le rapport molaire Si/Al, capacité d'échange ionique...). Ces matériaux aux tailles de pores intrinsèques de dimensions moléculaires disposent également des propriétés de stabilité thermomécanique et chimique. Naturelles ou synthétiques, le nombre de zéolithe se chiffrent aujourd'hui à plus de 200 types structuraux différents selon l'IZA (*International Zeolite Association*) dont la plupart est utilisée dans les domaines de l'adsorption, de la catalyse et de l'échange cationique. La mordenite de type caractéristique MOR est une zéolithe qui se caractérise par un rapport Si/Al faible (de l'ordre de 5 à 10), sa structure cristalline est composée de deux types de canaux: canaux à 12T (0,65 x 0,7 nm) et à 8T (0,34 x 0,45 nm) où T représente l'un des atomes suivants : Si ou Al.

Lors de précédents travaux il a été montré que les couches actives réalisées à partir de mordenite sodique (Na^+ comme cation compensateur) présentent des pores de dimensions nanométriques, leurs conférant ainsi des propriétés de sélectivité particulières pour la filtration de solutions salines. Chevereau et al. [2] ont montré que la phase active des membranes de mordenite sodique présentaient une double porosité : une mésoporeuse (représentant l'inter-cristallinité) et une microporeuse correspondant à la porosité intra-

cristalline de la structure. Ces auteurs ont remarqué ensuite que, préalablement à l'étude de la sélectivité de ces membranes, une phase de conditionnement est nécessaire. En effet, durant cette étape les propriétés hydrauliques des membranes mordenite évoluent pour atteindre finalement une stabilisation au bout de plusieurs dizaines d'heures de conditionnement. D'après Weber et al. [3], la stabilisation de la perméabilité hydraulique des membranes correspondant à la phase de conditionnement dépend de la couche active et éventuellement du support membranaire. Limousy et al.[4] ont observé une modification de la sélectivité de membranes mordenite sodique vis-à-vis de sels après un traitement alcalin (rétention d'ions F^- passant de 0 à 12%). Les auteurs ont attribué ce phénomène à l'augmentation des interactions dipôle-dipôle (associées aux forces de van der Waals) entre les ions hydratés et les cristaux de Na-mordenite, suite à une modification de la polarité de la couche filtrante (par formation de pseudo-sites de Lewis). Cependant, l'une des limites de cette étude concernait la difficulté de montrer expérimentalement la formation d'une couche ultrapolaire.

Les objectifs des travaux menés lors de cette thèse sont doubles : comprendre les phénomènes se produisant à la surface des couches actives de membranes minérales d'UF à bas seuil de coupure et de NF lors de la phase de conditionnement, et identifier la nature des modifications des propriétés de surface induites par un traitement alcalin et quantifier ces dernières.

La première partie de ces travaux nous a conduits à étudier l'évolution de la perméabilité hydraulique (L_p) de membranes constituées d'une couche filtrante (zéolithe ou TiO_2) et d'un support en alumine- α (couche macroporeuse). Pour cela, des tests de flux à l'eau ont été effectués sur ces membranes dans des conditions opératoires. Les courbes de suivi de la perméabilité hydraulique des différentes membranes en fonction du temps de conditionnement ont été exploitées. Un traitement mathématique identique appliqué aux différentes courbes de perméation (approximation numérique des courbes expérimentales par des fonctions mathématiques de formes particulières) a permis de représenter de façon précise et fiable l'évolution de la perméabilité hydraulique des différentes membranes conditionnées. L'analyse des paramètres de l'équation partielle, permettant de décrire l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes en fin de conditionnement, a permis de montrer l'influence des propriétés texturales de la phase active sur la phase de conditionnement.

La seconde partie de ce travail de thèse nous a conduit à mettre en œuvre différentes techniques de caractérisations de surface (DRX, MEB-EDX, angle de contact, zétamétrie,

potentiel d'écoulement, fluorimétrie-X) afin de comprendre de façon plus fine les interactions existant entre la surface des membranes zéolithiques (mordenite comme couche active) et l'eau. Lors de ces travaux, il a été nécessaire de travailler sur différents « objets zéolithiques » (poudres, membranes planes et tubulaires), tous synthétisés via la méthode hydrothermale en suivant le protocole proposé par Hincapie et al. [5]. La quantification des interactions de surface a été menée sur des échantillons de mordenite bruts ou ayant subi un traitement alcalin léger. L'évolution des propriétés de surface et plus particulièrement de l'énergie de surface de la couche filtrante a pu être mise en évidence, son incidence sur l'évolution des propriétés hydrauliques a également été confirmée suite à l'exploitation des résultats via l'équation de Young-Dupré (théorie de Lifshitz – van der Waals)

Une conclusion générale vient rappeler les principaux résultats obtenus lors de ce travail, quelques perspectives intéressantes sont proposées au terme de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] E. Chevereau-Landais, « Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée: Etude expérimentale de la sélectivité », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2011.
- [2] E. Chevereau, L. Limousy, et P. Dutournie, « Use of Mordenite Surface Acidity Properties for the Selective Separation of Halide Salts: Modification of Dielectric Effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 7, p. 4003-4010, avr. 2011.
- [3] R. Weber, H. Chmiel, et V. Mavrov, « Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes », *Desalination*, vol. 157, n° 1-3, p. 113-125, août 2003.
- [4] L. Limousy, P. Dutournié, et E. Chevereau-Landais, « Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: Physico-chemical aspects », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, p. 133-136, févr. 2013.
- [5] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, et S. L. Suib, « Synthesis of mordenite nanocrystals », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 19-26, janv. 2004.

Chapitre I : Etude bibliographique

Sommaire du chapitre I

1	Généralités sur la filtration membranaire.....	24
1.1	Notion de filtration membranaire	24
1.2	Procédés baromembranaires	25
1.2.1	La microfiltration (MF)	26
1.2.2	L'ultrafiltration (UF)	26
1.2.3	La nanofiltration (NF)	28
1.2.4	L'osmose inverse (OI).....	28
1.3	Modes de fonctionnement	29
1.3.1	Mode frontal	29
1.3.2	Mode tangentiel.....	30
2	Généralités sur les membranes permsélectives.	31
2.1	Structure des membranes.....	31
2.1.1	Les membranes symétriques ou isotropes	31
2.1.2	Les membranes asymétriques.....	32
2.1.3	Les membranes composites.....	32
2.2	Géométrie des membranes.....	33
2.2.1	Membranes simples.....	33
2.2.2	Modules membranaires	34
2.3	Nature chimique des matériaux membranaires	35
2.3.1	Les membranes organiques	35
2.3.2	Les membranes minérales	36
3	Les membranes zéolithes	38
3.1	Les zéolithes	38
3.1.1	Origine.....	38
3.1.2	Structure poreuse des zéolithes	39
3.1.3	Propriétés acido-basiques des zéolithes	40
3.1.4	Les zéolithes utilisées dans ce travail.....	40
3.2	La synthèse des membranes zéolithes	44
3.2.1	Synthèse hydrothermale in-situ ou directe	44
3.2.2	Synthèse hydrothermale ex-situ ou indirecte	46
3.2.3	Synthèse par imprégnation à sec	47
3.3	Traitement des membranes zéolithes.....	49
3.3.1	Traitement thermique des membranes zéolithes	49
3.3.2	Traitements post-synthèse des membranes zéolithes	49

4	Perméation d'un solvant à travers une membrane de filtration.....	52
4.1	Flux volumique de perméation	52
4.2	Loi de Darcy et perméabilité hydraulique	52
4.2.1	La loi de Darcy	52
4.2.2	La perméabilité hydraulique.....	54
4.2.3	Flux de perméation durant la filtration de solutés chargés.....	55
4.3	Modèle de diffusion du solvant à travers une membrane poreuse	56
5	Grandeurs caractéristiques des membranes d'ultra/nanofiltration	57
5.1	Taux de rétention des solutés et couche de polarisation de concentration	57
5.1.1	Taux de rétention des solutés	57
5.1.2	Polarisation de la concentration	58
5.2	Les phénomènes d'exclusion.....	60
5.2.1	Les effets stériques	60
5.2.2	Les effets électriques	63
5.2.3	Les effets diélectriques.....	64
5.3	Utilisation de l'équation de Nernst-Planck pour le transfert d'un soluté à travers une membrane.....	65
5.4	Caractérisation de la porosité des membranes d'ultra et de nanofiltration.....	67
5.4.1	Caractérisation par des méthodes directes	67
5.4.2	Méthode indirecte : filtration d'un soluté neutre.....	70
5.5	Charge de surface d'une membrane – propriétés électriques	71
5.5.1	Origine de la charge de surface d'une membrane	71
5.5.2	La double couche électrique.....	73
5.5.3	Potentiel zêta	75
5.5.4	Potentiel d'écoulement	76
5.6	Propriétés diélectriques et interactions solution (solvant et solutés)/surface membranaire.....	78
5.6.1	Confinement dans les pores des membranes.....	78
5.6.2	Caractérisation des interactions surface – solvant.....	79
5.6.3	Interactions solvant/membrane de type apolaire (Théorie de Lifshitz).....	80
5.6.4	Interactions solvant/membrane de type polaire.....	80
5.6.5	Equation de Young - Dupré	81
6	Conclusion.....	82
	Notations	84
	Liste des tableaux	88
	Liste des figures	89

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques et matériaux utilisés en filtration membranaire classique ainsi que les grandeurs caractéristiques qui permettent de comprendre les phénomènes contrôlant le transfert de matière dans les membranes.

Dans un premier temps, les notions générales de la filtration membranaire, ainsi que la structure et la composition chimique des membranes utilisées dans ces procédés seront exposées. En particulier, une présentation sera faite sur l'origine, la synthèse et les propriétés des matériaux membranaires zéolithiques. Ensuite, les concepts généraux ainsi que les grandeurs caractéristiques du transfert de matière en ultra/nanofiltration seront détaillés notamment la perméabilité hydraulique des membranes et le taux de rétention. Par la suite, une attention particulière sera portée sur les techniques de caractérisation de la porosité des matériaux membranaires ainsi que sur la description des interactions existant entre le solvant et la couche filtrante des membranes.

1 Généralités sur la filtration membranaire

Les procédés de séparation membranaire représentent une technologie en constante évolution du fait de la variabilité des domaines d'application ainsi que le développement de nouveaux matériaux filtrant. L'amélioration de la compréhension des phénomènes de transport dans les membranes et la synthèse de nouveaux matériaux filtrants ont fait l'objet de nombreuses recherches durant les deux dernières décennies. Ces procédés de filtration sont notamment utilisés dans des domaines tels que l'industrie chimique, l'agroalimentaire, le traitement des eaux et des effluents ou encore en biotechnologie.

1.1 Notion de filtration membranaire

La filtration membranaire est un procédé de séparation qui consiste à séparer ou à concentrer des constituants contenus dans une phase mobile. Elle est basée sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'effet d'une force motrice [1]. Cette dernière est appliquée de part et d'autre des parois de la membrane et entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante. La force motrice peut être engendrée par trois phénomènes, selon le procédé utilisé : un gradient de pression, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel électrique [2].

La figure 1 illustre le principe de base de la filtration membranaire. Les constituants contenus dans un fluide, circulant à un débit Q_A , sont séparés de façon sélective (taille, poids

moléculaire, charge, ...) lorsque le fluide arrive au contact avec la membrane. Une partie de ce fluide traverse la membrane (perméat de débit Q_p) et celle qui reste est appelée rétentat.

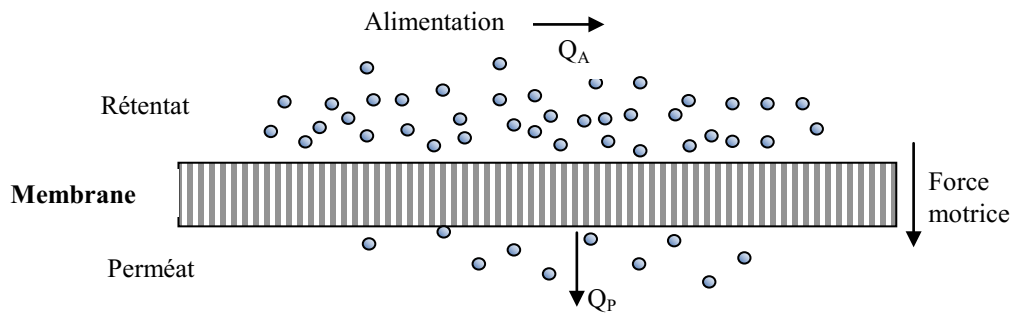


Figure 1 : Schéma de principe de la filtration membranaire

Les différents procédés de séparation membranaires sont présentés dans le tableau 1 et sont classés selon la nature de la phase et de la force motrice appliquée en amont et en aval de la membrane [2][3].

Tableau 1 : Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice

Force motrice	Procédé	Nature de la phase
Gradient de pression (ΔP)	Osmose inverse	liquide
	Nanofiltration	liquide
	Ultrafiltration	liquide
	Microfiltration	liquide
	Pervaporisation	Gaz
Gradient de concentration (ΔC)	Dialyse	liquide
Gradient de potentiel électrique (ΔE)	Electrodialyse	liquide

1.2 Procédés baromembranaires

Les procédés baromembranaires sont des procédés de filtration membranaire qui utilisent un gradient de pression comme force motrice. Chaque procédé baromembranaire est caractérisé par une plage de pression transmembranaire précise et se distingue également par la taille des espèces pouvant être retenues par la membrane comme le présente le tableau 2 [4].

Tableau 2 : Procédés membranaires classés selon la taille des pores

Procédé de séparation	Osmose inverse (OI)	Nanofiltration (NF)	Ultrafiltration (UF)	Microfiltration (MF)
Taille des pores	Membrane dense	0,5 – 2 nm	2 – 100 nm	0,1 – 10 µm
Nature des plus petites espèces retenues	Ions monovalents	Ions et petites molécules	Macromolécules	Microorganismes, colloïdes, particules solides
Pression de service (bar)	30 – 100	5 – 30	1 – 5	0,5 – 2

1.2.1 La microfiltration (MF)

La microfiltration est un procédé de séparation baromembranaire solide-liquide, qui met en œuvre des membranes macroporeuses dont les tailles de pores sont comprises entre 0,1 et 10 µm. En MF, la sélectivité des membranes est généralement caractérisée par la taille des espèces en solution. Les espèces retenues par les membranes de MF sont des particules en suspension, des bactéries ainsi que des colloïdes. La microfiltration s'opère à des pressions transmembranaires relativement faibles. Ce procédé de séparation est l'un des plus utilisé en industrie notamment dans des domaines variés comme par exemple :

- la clarification des eaux,
- la débactérisation des solutions,
- la séparation des émulsions eau/huile,

1.2.2 L'ultrafiltration (UF)

C'est un procédé baromembranaire qui utilise des membranes méso/macroporeuses dont les tailles de pores sont comprises entre 2 et 100 nm. Ces membranes laissent passer de petites molécules, ainsi que certains sels monovalents, mais retiennent des sels et des molécules de masse molaire élevée telles que des polymères, des protéines et des colloïdes organiques [3]. Les applications industrielles en ultrafiltration sont nombreuses :

- concentration des solutions macromoléculaires (polymères, protéines, polysaccharides),
- traitement des bains de peinture par électrophorèse [5],
- traitement des bains de dégraissage (élimination des matières en suspension et des émulsions d'huile) [6].

Les membranes d'ultrafiltration sont généralement caractérisées par leur *seuil de coupure*¹. Le seuil de coupure d'une membrane représente la masse molaire d'une molécule dont la rétention est assez élevée (90 %) par la membrane. L'unité du seuil de coupure est le Dalton (1 Da = 1 g/mol). La figure 2, montre à titre d'exemple la courbe de tamisage d'une membrane, représentant le taux de rétention en fonction de la masse molaire de solutés neutres.

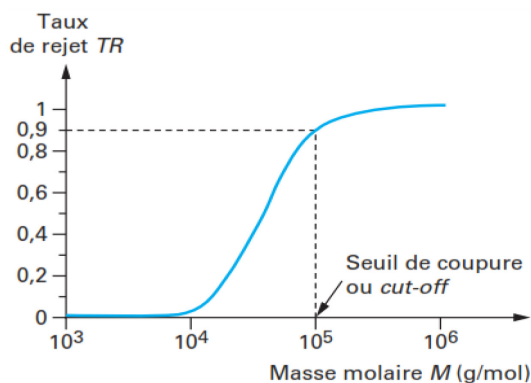


Figure 2 : Courbe de tamisage pour la détermination du seuil de coupure d'une membrane [3]

Dans l'exemple de la figure 2, la détermination du seuil de coupure par cette courbe conduit à une valeur de 100 kDa. Cela signifie que toutes les molécules dont la masse molaire est supérieure à 100 000 g/mol seront retenues au moins à 90 % par cette membrane. Cependant, il est à noter que le seuil de coupure n'est qu'un paramètre indicatif, car il ne permet pas de déterminer avec précision l'encombrement d'une molécule, puisque la masse molaire ne renseigne pas sur la géométrie dimensionnelle des molécules [7].

Cette notion de seuil de coupure est spécifique aux membranes d'ultrafiltration. Limousy et al. ont remarqué que certaines membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure (< 1 kDa) ont des comportements proches des membranes de nanofiltration. Dans ce cas précis, les phénomènes de diffusion et les effets électriques et diélectriques peuvent intervenir lors du transfert des solutés au travers de la membrane [8].

¹ Désigné dans littérature par MWCO (Mass Weight Cut-Off)

1.2.3 La nanofiltration (NF)

La nanofiltration désigne la technique de séparation baromembranaire permettant la rétention de composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre. Les solutés retenus sont des sels ionisés multivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} ,...), des composés organiques de masse molaire faible (glucose, fructose,...) ainsi que, partiellement, des sels monovalents [9]. Cependant, les pressions transmembranaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration (voir tableau 2). Par ailleurs, la sélectivité en nanofiltration, comme en ultrafiltration à bas seuil de coupure, n'est pas seulement gouvernée par les effets stériques (liés à la taille) mais aussi par des effets électriques et diélectriques : c'est ce qui expliquerait par exemple, que des ions monovalents, bien que de tailles relativement faibles par rapport aux pores de la membrane, puissent être partiellement retenus. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des effets électriques [10][11][12][13] et diélectriques [8][14][15][16] sur la sélectivité des membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration à bas seuil de coupure. Les phénomènes d'exclusion qui régissent la sélectivité de cette catégorie de membranes seront présentés en détail dans la section 5 de ce chapitre.

Le procédé de nanofiltration est utilisé dans de nombreux domaines :

- la déminéralisation sélective de l'eau,
- la concentration de composés organiques de faible masse molaire tels que les antibiotiques,
- le traitement des eaux usées notamment l'élimination ciblée de molécules polluantes telles que les pesticides.

1.2.4 L'osmose inverse (OI)

C'est le seul procédé baromembranaire qui utilise des membranes denses. Son principe est de faire passer le solvant à travers la membrane à très haute pression. Le perméat obtenu est alors uniquement constitué du solvant qui se sépare ainsi de son ou de ses solutés. On remarque que le mécanisme de transfert du solvant est totalement contraire au phénomène naturel d'*osmose*² (pour lequel le solvant migre vers le milieu le plus concentré) d'où le nom d'«osmose inverse». Les applications de l'osmose inverse sont nombreuses. Nous avons à titre d'exemple:

- le dessalement de l'eau de mer,
- la concentration des solutions organiques telles que les jus de fruits.

² L'*osmose* est un phénomène essentiellement gouverné par le gradient de concentration entre deux milieux

En osmose inverse, les pressions transmembranaires qui opèrent sont supérieures à 20 bar. La pression opérante ou effective tient compte de la contre pression osmotique en particulier lorsque la concentration de la solution à traiter est relativement importante :

$$\Delta P_e = \Delta P - \Delta \pi \quad (1)$$

- ΔP : gradient de pression appliquée (Pa)
- $\Delta \pi$: pression osmotique (Pa)

Un schéma récapitulant les différentes caractéristiques des différents procédés baromembranaires est présenté dans la figure 3. Elle présente également une classification de ces procédés selon l'ordre décroissant de tailles de pores et des plus petits solutés retenus sur les membranes de chaque procédé.

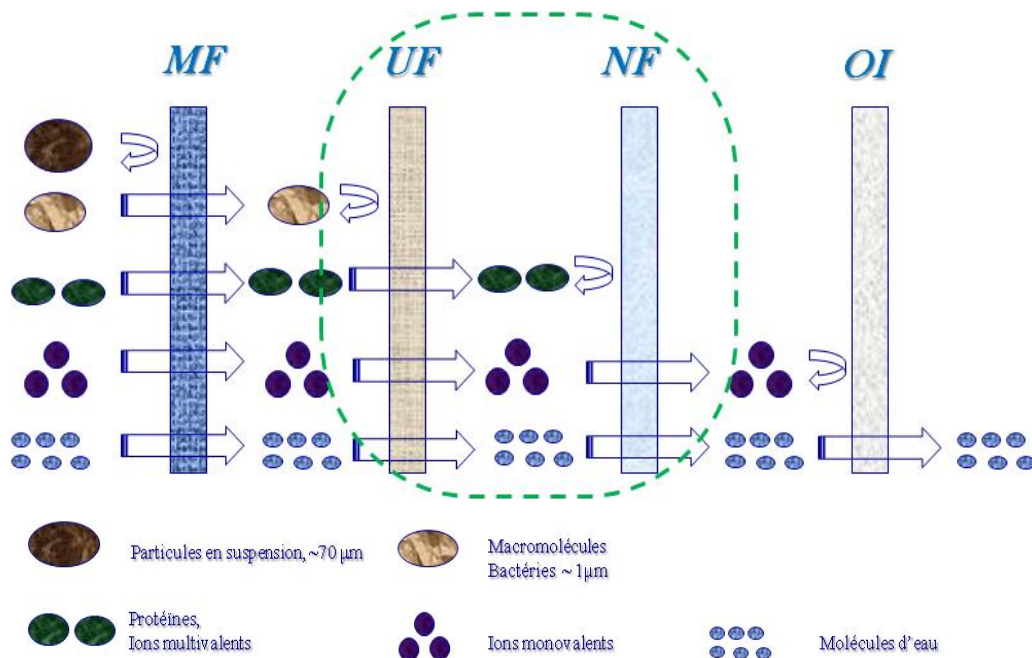


Figure 3 : Schéma récapitulatif des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues

1.3 Modes de fonctionnement

Les installations de filtration membranaire peuvent fonctionner selon deux modes en fonction de la direction de circulation du fluide par rapport à la membrane : le mode frontal ou le mode tangentiel.

1.3.1 Mode frontal

La *filtration en mode frontal* ³, s'opère par une circulation de la solution perpendiculairement à la membrane. Avec cette technologie, tous les solutés retenus s'accumulent à la surface de la membrane, ce qui entraîne une chute du flux de perméation occasionnée par le colmatage de la membrane. Le dépôt formé (*ou gâteau*) par les solutés retenus constitue une barrière au transfert. La figure 4 montre que l'épaisseur du gâteau croît continuellement rendant impossible la continuité de la filtration.

La filtration en mode frontal est la technologie la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse, mais elle est par contre la moins adaptée à certains procédés industriels qui utilisent des solutions contenant des solutés colmatants.

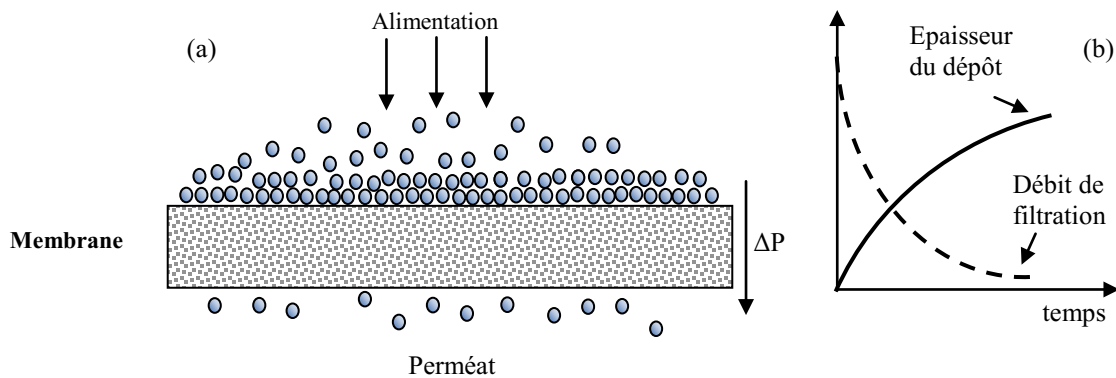


Figure 4 : filtration frontale : (a) schéma de principe (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt

1.3.2 Mode tangential

La *filtration tangentielle* ⁴ est un mode selon lequel le fluide à traiter circule parallèlement à la membrane. L'avantage de ce mode de filtration est que les phénomènes de colmatage sont réduits. Ceci est dû au fait que les solutés retenus par la membrane n'ont pas le temps de s'accumuler à la surface de la membrane à cause de l'écoulement tangential. Seule, une faible partie du débit d'alimentation est exploitée pour la production du perméat. Ce mode de fonctionnement a pour inconvénient de générer des coûts énergétiques plus importants par rapport au mode frontal. En raison de la réduction du colmatage et de la possibilité de fonctionnement en continu, ce mode de filtration est le plus utilisé dans les installations industrielles de filtration membranaire. La figure 5 illustre le principe de la

³ En anglais "Dead-end mode"

⁴En anglais "Cross-flow mode"

filtration en mode tangentiel et présente l'allure de l'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt [3].

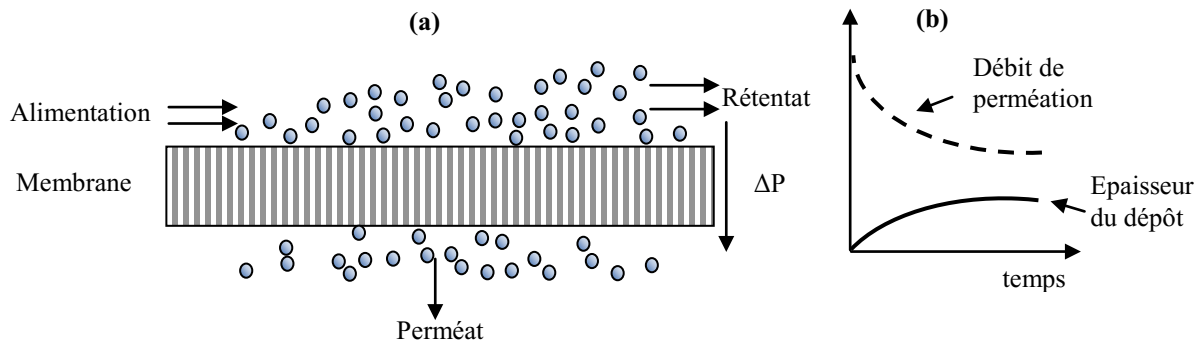


Figure 5 : La filtration tangentielle : (a) schéma de principe (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.

2 Généralités sur les membranes permsélectives.

Une membrane de filtration peut être définie comme une barrière sélective permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres sous l'effet d'une force de transfert [17]. Une membrane permsélective constitue une mince paroi solide perméable ayant des propriétés sélectives vis-à-vis des constituants d'un fluide. Généralement, on classe les membranes permsélectives suivant leur structure, leur géométrie ainsi que leur nature chimique.

2.1 Structure des membranes

On distingue principalement trois types de structures de membranes : symétriques, asymétriques et composites.

2.1.1 Les membranes symétriques ou isotropes

Les membranes symétriques sont composées d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (micro-, méso- et macro-) [18]. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur. Comme par exemple, les membranes de microfiltration fabriquées par irradiation de particules chargées [19] ou par étirement. Les figures 6 (a) et (b) illustrent respectivement des coupes d'une membrane poreuse symétrique et d'une membrane dense [20].

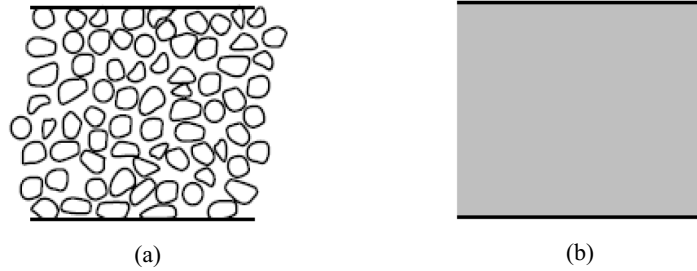


Figure 6 : (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense [20]

2.1.2 Les membranes asymétriques

Bien qu'elles puissent être préparées à partir du même matériau, les membranes asymétriques ou anisotropes ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. Elles présentent deux parties distinctes :

- la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane,
- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique ; elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 % (Figure 7) [20].

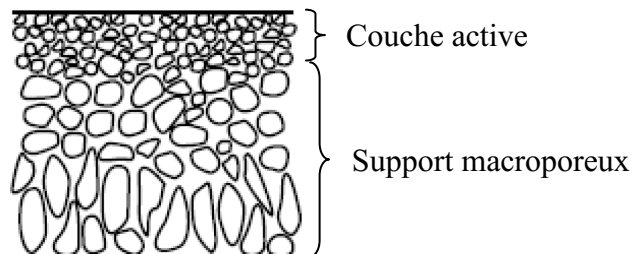


Figure 7 : Membrane asymétrique [20]

2.1.3 Les membranes composites

Elles sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différentes porosités. Leur développement vise une optimisation de la perméabilité de la membrane pour une faible épaisseur (figure 8) [18]. Elles sont aussi appelées membranes "*Thin Film Composite*" (TFC). Il existe aussi des assemblages entre matériaux organiques et minéraux. Les membranes composites comportent deux types de

couches : les couches actives (ou couche filtrante) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques.

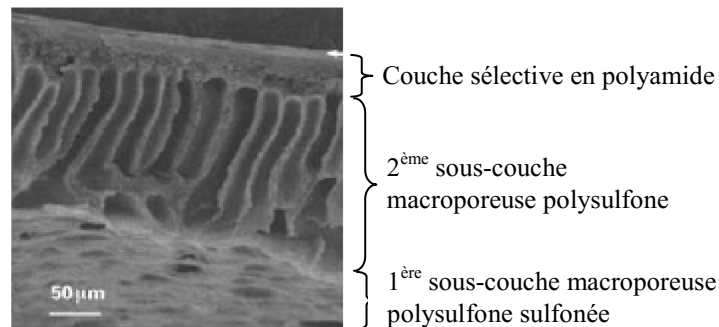


Figure 8 : Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite polyamide / polysulfone [20]

2.2 Géométrie des membranes

Les membranes de filtration se présentent soit de façon simple soit assemblées en module. Les membranes simples (planes, tubulaires, fibres creuses) sont rarement rencontrées dans les installations à dimension industrielles, leur utilisation est souvent réservée pour les études de laboratoire. En général, les membranes sont assemblées en modules (plans, spirales, fibres creuses ou tubulaires). Cette dernière configuration permet de gagner en compacité et en surface membranaire.

2.2.1 Membranes simples

2.2.1.1 Membranes planes

Les membranes planes sont constituées de plaques planes généralement symétriques ou composites. Elles sont moins compactes et souvent utilisées en mode frontal. Ce type de membranes pose généralement un problème de rigidité, c'est ainsi que les pressions de service appliquées à ces membranes sont relativement faibles.

2.2.1.2 Membranes tubulaires

Ce sont des membranes à géométrie cylindrique avec un diamètre intérieur de l'ordre du centimètre. On distingue des membranes tubulaires monocanaux ou multicanaux. La couche active est située à l'intérieur alors que l'ossature extérieure représente le support. C'est ce type de membrane que nous avons utilisée lors de notre étude réalisée en filtration tangentielle dans une installation de laboratoire.

2.2.1.3 Membranes en fibres creuses

Les membranes en fibres creuses sont de véritables membranes tubulaires mais dont le diamètre extérieur est très faible (inférieur à 1 mm). Elles sont en général constituées d'un même matériau organique. Une fibre creuse est constituée de la peau (couche active) et d'une sous couche poreuse ; les deux étant intimement solidaires et ne présentant aucune frontière apparente, ce qui permet de filtrer dans les deux sens (Intérieur-Extérieur ou Extérieur-Intérieur) et même de faire des retrolavages.

2.2.2 Modules membranaires

2.2.2.1 Les modules plans

Les modules plans sont des assemblages de membranes planes en forme de filtre-presse, agencées en cellules. Chaque cellule du module plan membranaire est constituée d'un compartiment en amont dit *d'alimentation* dans lequel circule le rétentat sous pression et d'un compartiment en aval qui recueille le perméat. La membrane est alors logée entre les deux compartiments. Ces modules sont en général de faible efficacité car ils disposent d'une surface filtrante très faible par rapport à leur volume d'encombrement.

2.2.2.2 Les modules spiralés

Ces modules sont constitués de plusieurs assemblages élémentaires composés chacun d'un espaceur d'alimentation, d'une membrane et d'un espaceur de perméat. Cet empilement est enroulé autour d'un tube central perforé qui assure la collecte du perméat en provenance de tous les espaceurs. Une telle structure exige que les membranes soient souples. C'est pourquoi les modules spiralés sont constitués de membranes organiques, mais avec la particularité de travailler à des pressions transmembranaires élevées. Les modules spiralés représentent la majorité du parc mondial de membranes [18].

2.2.2.3 Les modules tubulaires

A l'instar des échangeurs de chaleur tubulaires, les modules tubulaires sont constitués d'un faisceau de tubes disposés dans une calandre (carter), dans laquelle est collecté le perméat. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel et l'écoulement à l'intérieur de ces tubes est souvent turbulent (vitesse d'écoulement élevée) [21].

2.2.2.4 Les modules en fibres creuses

Les fibres de ces modules sont disposées en série dans un carter tubulaire. Elles sont collées à leurs extrémités sur le carter. L'alimentation se fait à l'un des bouts et la sortie du rétentat dans l'autre. Le perméat est récupéré soit à l'extérieur soit à l'intérieur des fibres [18]. Ces modules présentent deux configurations de modules selon la position de la couche active (interne ou externe) :

- la *configuration Interne-Externe*, dans laquelle la couche active est interne. La filtration s'opère comme dans le cas des modules tubulaires ; l'alimentation se fait à l'intérieur des fibres et le perméat est collecté à l'extérieur des fibres ;
- la *configuration Externe-Interne* ; contrairement à la configuration précédente, la couche active est externe, la solution à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'intérieur ;

Les modules à fibres creuses sont très utilisés en filtration membranaire à l'échelle industrielle car ils sont généralement compacts et moins onéreux.

2.3 Nature chimique des matériaux membranaires

Les matériaux membranaires doivent avoir des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques compatibles avec le procédé mis en œuvre et les fluides utilisés. Aussi, la mise en forme des matériaux membranaires doit être simple et permettre une fabrication facile des membranes fines, résistantes, perméables et sélectives. Il existe deux grandes familles de membranes : les membranes organiques et les membranes minérales.

2.3.1 Les membranes organiques

Les matériaux utilisés sont en général des polymères naturels ou synthétiques. Il s'agit en particulier d'acétates de cellulose, de polyamides, de polysulfones, de polycarbonates et de polymères fluorés. Les membranes organiques représentent plus de 80% du marché des membranes dans le monde. Ces membranes présentent de nombreux avantages :

- une mise en œuvre aisée,
- une disponibilité dans toutes les tailles de pores,
- un faible coût de production.

Cependant, elles présentent certaines limitations d'utilisation en milieu industriel : tenue mécanique faible, mauvaises résistances chimique et thermique (à l'exception des polymères fluorés dont la résistance chimique est considérable).

Pour aller plus loin, les *acétates de cellulose* sont les premiers polymères à avoir été utilisés pour réaliser des membranes pour des applications en osmose inverse et en ultrafiltration. Elles présentent une bonne résistance au colmatage en raison de leur caractère hydrophile. Cependant, elles sont chimiquement et thermiquement sensibles (pH de fonctionnement compris entre 4 et 6, pour des températures n'excédant pas 35 °C).

Les membranes en *polyamide* sont plus résistantes chimiquement et mécaniquement que les membranes en acétate de cellulose car elles peuvent être utilisées pour des pH compris entre 4 et 11, et des températures pouvant atteindre 80 °C. En revanche, ces membranes sont généralement hydrophobes et présentent davantage de problèmes de colmatage. Généralement, elles sont utilisées en nanofiltration et en osmose inverse.

Enfin, les membranes en *polysulfone* ont des propriétés mécaniques intéressantes et une stabilité chimique importante. Elles sont souvent utilisées en ultrafiltration, nanofiltration ou en osmose inverse et peuvent travailler à des températures proches de 90°C et dans une gamme de pH allant de 2 à 12 [22].

2.3.2 Les membranes minérales

Ce sont des membranes constituées de matériaux minéraux. Les plus répandues sont les membranes céramiques. On trouve également du carbone poreux, des métaux et du verre [18]. Les membranes minérales présentent en général de nombreux avantages, notamment, une grande résistance chimique (filtration de solvants organiques ou fluides agressifs tels que des acides, des bases et des oxydants), une résistance thermique assez importante (températures d'utilisation pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés) et une résistance mécanique suffisamment élevée (autorisant des pressions de l'ordre de 10 à 100 bar). Par ailleurs leur forte rigidité limite la variabilité des formes à donner à ces membranes. Ainsi, elles sont disponibles uniquement sous formes planes, tubulaires ou hexagonales de diamètres plus ou moins importants.

2.3.2.1 Les membranes métalliques

Ces membranes sont constituées principalement de deux types de métaux : les aciers inoxydables et l'aluminium. Elles sont généralement utilisées en microfiltration ou en ultrafiltration à haut seuil de coupure. Il existe aussi d'autres membranes métalliques en nickel, zirconium et vanadium. Elles sont constituées d'une fine couche dense de métal déposée sur un support poreux. Les supports peuvent être des tubes, des disques ou des feuilles perforées de verres poreux, de céramiques poreuses ou d'aciers inoxydables poreux. Généralement elles sont utilisées pour la déshydrogénation de mélanges gazeux et la purification de l'hydrogène [23].

2.3.2.2 Les membranes à base de carbone

Ce sont des membranes composées uniquement de carbone ou ayant comme support le carbone. On divise généralement les membranes à base de carbone en deux catégories : les membranes supportées et les membranes non supportées. Les membranes à base de carbone sont utilisées dans la production d'azote, de grande pureté et à faible coût, à partir de l'air [24]. Elles sont aussi employées pour la séparation des mélanges alcènes / alcanes légers, plus spécifiquement pour la séparation du mélange propène / propane [25]. Elles possèdent de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques.

2.3.2.3 Les membranes céramiques

Les matériaux céramiques sont de plus en plus utilisés pour la réalisation de membranes minérales. Les matériaux les plus souvent rencontrés sont les oxydes métalliques (oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de titane (TiO_2), de zirconium (ZrO_2)) ainsi que les aluminosilicates. Ces matériaux constituent la phase active des membranes minérales asymétriques dont les supports sont composés d'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou d'acier inoxydable. Cependant, il existe sur certaines membranes céramiques une couche intermédiaire constituée d'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Dans l'ensemble, leur utilisation présente des avantages et des inconvénients qu'il convient de souligner [26] :

- **Avantages** : les membranes céramiques présentent une bonne résistance thermique (jusqu'à 300°C), une très bonne résistance chimique, un *pH compris entre 0 et 14* (exception fait des membranes TiO_2 et zéolithes qui sont plus sensibles), une bonne compatibilité avec les solvants organiques et les rayonnements ionisants et une bonne tenue mécanique (pression transmembranaire pouvant atteindre 40 bar).

- **Inconvénients** : elles ont un coût élevé et n'existent commercialement que sous formes planes, tubulaires ou hexagonales avec un *seuil de coupure minimal de 1 kDa* pour les membranes d'UF.

La mise en œuvre des membranes d'oxyde métallique est souvent réalisée selon deux modes d'élaboration : *le frittage*, qui consiste à recouvrir un support poreux avec une suspension contenant de fines particules de matériaux (particules de zircons par exemple) dans une solution de polymère (la cellulose par exemple) avant de la calciner, et *la méthode sol-gel* qui consiste à enduire le support membranaire d'une suspension préalablement préparée par hydrolyse d'un alcoxyde métallique.

Plusieurs auteurs [20][27][28][29][30] ont étudié les propriétés sélectives des membranes céramiques. En particulier, Dutournié et al. qui ont mené une étude expérimentale et numérique du transport des solutés ioniques divalents, sur une membrane tubulaire TiO_2 , pour estimer les paramètres physiques de sa sélectivité [31]. D'autres auteurs, Benfer et al. ont développé et caractérisé des membranes céramiques de nanofiltration avec des couches actives de ZrO_2 et de TiO_2 [32].

En ce qui concerne les aluminosilicates (zéolithes par exemples), leur utilisation comme matériaux membranaires est plus récente. Les membranes étudiées dans ce travail appartiennent à cette dernière catégorie. Une présentation de ces matériaux et des membranes zéolithiques est réalisée dans la section 3 qui suit.

3 Les membranes zéolithes

Dans cette partie, une présentation rapide des matériaux zéolithiques et plus particulièrement des zéolithes de types structuraux MOR et MFI est effectuée. Les différents modes de synthèse de ces matériaux seront également décrits brièvement.

3.1 Les zéolithes

3.1.1 Origine

La première zéolithe a été découverte en 1756 par le minéralogiste suédois *Axel F. Cronstedt*. Il observa en effet que la stilbite minérale dégageait de la vapeur d'eau lorsqu'elle est chauffée. C'est ainsi, qu'il proposa l'appellation "zéolithe" qui provient de deux termes grecs "**zéo**" et "**lithos**" qui se traduisent respectivement par *bouillir* et *pierre* permettant alors de définir littéralement le mot zéolithe comme la « *pierre qui bout* ». Les premières zéolithes

synthétiques (zéolithes X, Y et A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines chimiques : l'adsorption (séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel), la catalyse (isomérisation et craquage) et l'échange d'ions (dans les détergents) [33].

La zéolithe est un composé minéral appartenant au groupe des *aluminosilicates hydratés cristallisés* de formule générale suivante [34] :



où M est le cation compensateur de charges, $x \in [0; 5]$ et $n = 1$ ou 2 pour un cation M respectivement divalent ou monovalent.

Les zéolithes intègrent dans leur structure un agencement de deux types de tétraèdres (SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-}) reliés entre eux par des ponts oxygènes. On distingue les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques, dénombrées actuellement à plus de 200 types structuraux différents de zéolithes dont environ une cinquantaine sont naturelles d'après l'IZA⁵. Chaque zéolithe est caractérisée par une structure cristalline poreuse propre et un rapport Si/Al dont la valeur, qui varie de 1 à l'infini (selon la règle de Lowenstein) [35], a une influence considérable sur les propriétés de la zéolithe. En effet, les quantités d'atomes de Si et d'Al dans la structure gouvernent la stabilité chimique et thermique, mais aussi l'hydrophobicité de la surface d'une zéolithe. Une augmentation du rapport molaire Si/Al par désalumination peut avoir comme effet d'augmenter le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale [36][37][38]. Les types structuraux des zéolithes sont définis selon l'IZA par un code à trois lettres (exemple : MOR pour mordénite, MFI pour ZSM-5, FAU pour faujasite,...).

3.1.2 Structure poreuse des zéolithes

Les micropores des zéolithes sont de tailles moléculaires, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption, et des propriétés échangeuses d'ions particulières. Ainsi, cette structure leur a valu le nom de *tamis moléculaire*. Toutes ces propriétés sont d'un grand intérêt à la fois pour l'industrie chimique et pour l'étude de nouvelles applications dans les domaines de la chimie verte, des matériaux hybrides et de la médecine. La structure intracristalline des zéolithes est constituée de 3 types de pores [33] :

- des petits pores avec des ouvertures à 8 atomes ayant des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm ;

⁵International Zeolite Association

- des pores de taille intermédiaire, avec des ouvertures à 10 atomes T⁶ qui ont des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (exemple la MFI) ;
- de larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (MOR et FAU-Y).

La taille des ouvertures des pores détermine la taille minimale des molécules qui peuvent y être piégées. Ces caractéristiques particulières ont fait des zéolithes des matériaux indispensables en adsorption, en catalyse et en échange ionique.

3.1.3 Propriétés acido-basiques des zéolithes

Les zéolithes sont généralement utilisées pour leurs propriétés acido-basiques de surface, pour des applications telles que les transformations par catalyse acide ou par catalyse bifonctionnelle [33]. Les zéolithes sont caractérisées par le type, la concentration et la force de leurs sites acides. Le type et la concentration des sites acides sont contrôlés par la localisation des atomes d'aluminium dans la structure et dans l'extra-réseau, tandis que la force est largement contrôlée par la composition chimique et la polarité du réseau.

La surface d'une membrane zéolithe est donc constituée de sites acides. Le nombre de ces sites augmente pour des rapports Si/Al faibles [39]. Ces sites acides sont classés en deux catégories :

- les sites de Brönsted : ce sont des sites capables de céder un proton H⁺.
- les sites de Lewis : ce sont des sites capables de recevoir un doublet d'électrons.

3.1.4 Les zéolithes utilisées dans ce travail

3.1.4.1 La mordenite (MOR)

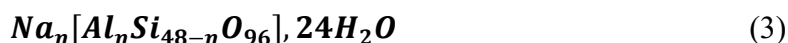
La mordenite est une zéolithe naturelle découverte par l'américain *Henry How* en 1864. Elle doit son nom à la communauté de *Morden* (dans la nouvelle Ecosse, Canada), où elle a été trouvée pour la première fois dans la baie de *Fundy*. La mordenite est un minéral naturel des roches volcaniques. Les cristaux de mordenite naturelle se présentent sous la forme de fines aiguilles de tailles comprises entre 0,1 et 10 mm de long (figure 9, d'après l'IZA).

⁶ T représente soit le silicium (Si) soit l'aluminium (Al)



**Figure 9 : Photographie d'une mordénite naturelle
(Stevenson, Washington, USA)**

La mordénite a pour code de type structural « MOR » attribué par la commission structure de l'IZA et sa formule générale est :



où $4 \leq n \leq 8$,

On peut remarquer que la mordénite est moins riche en silicium et présente donc un rapport Si/Al peu élevé variant entre 5 et 10 [40] [41]. Le rapport Si/Al confère à la mordénite de bonnes propriétés chimiques (travail en milieux acides et basiques possible) et thermique (admet des traitements thermiques proches de 600°C) [42].

La première synthèse de la mordénite a été réalisée par Barrer en 1948 [43]. Alors qu'en 1990, la première membrane à base de mordénite a été réalisée sur un support plan de silice et d'alumine par Suzuki et al. [44]. Cette membrane a été synthétisée par la méthode de synthèse hydrothermale in-situ. Les propriétés structurales de la mordénite sont présentées dans le tableau 3.

En 1961, Meier [45] a défini la structure d'un cristal de mordénite (figure 10). Cette structure dispose de trois systèmes de canaux interconnectés. Le premier est constitué de canaux délimités par des cycles à douze tétraèdres selon la direction [001] avec une ouverture de pores quasi-circulaire de 6,5 x 7,0 Å (figure 11 a). Le deuxième système de canaux à 8 éléments T, orientés dans la direction de l'axe [010], possédant une ouverture de pores elliptiques de 3,4 x 4,8 Å. Un troisième système de canaux à 8 éléments T est parallèle au premier ayant une ouverture de pore de 5,7 x 2,6 Å (figure 11 b).

La forme et la taille des cristaux de mordénite varient selon le mode de synthèse et le type de post-traitement. Cependant après un traitement thermique, les cristaux de mordénite se présentent généralement sous forme de prismes de tailles pouvant varier de 2 à 20 µm.

Tableau 3 : Propriétés structurales de la mordenite (IZA)

Propriété	Mordenite (MOR)
Système cristallographique	Orthorhombique : Cmc ₂ m
Densité spécifique (T/1000 Å ³) (T = Si ou Al)	17
Volume de la maille Elémentaire (Å ³)	2827,26
Diamètre des canaux (Å) (T = Si ou Al)	Suivant [001] 6,5 x 7,0 (12T) 5,7 x 2,6 (8T)
	Suivant [010] 3,4 x 4,8 (8T)
Densité (g/cm ³)	2,1

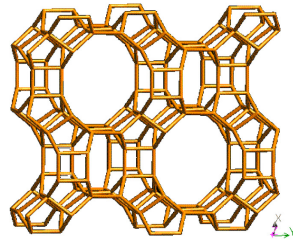


Figure 10 : Cristal de la mordenite suivant l'axe [001]

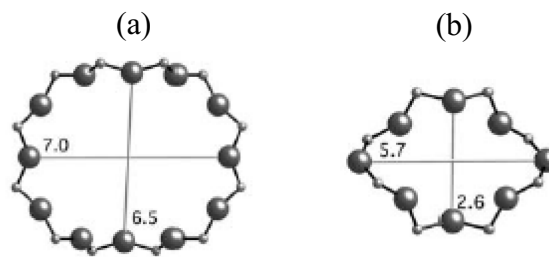


Figure 11 : Ouvertures des pores de la mordenite suivant l'axe [001]

3.1.4.2 La ZSM-5

L'acronyme ZSM-5 signifie "**Z**eolite **S**ocony **M**obile-5". C'est une zéolithe de type structurale MFI (**M**obile **F**ive). Cette zéolithe tire son nom du fait qu'elle a été brevetée par la société Mobile en 1972 pour son exploitation dans l'industrie pétrolière. Elle a été notamment utilisée en catalyse hétérogène et dans les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. La ZSM-5 a été synthétisée pour la première fois par Argauer et Landolt [46].

La zéolithe ZSM-5 est thermiquement stable jusqu'à 1000 °C. Elle est organophile en raison des liaisons Si-O et hydrophobe du fait de sa faible teneur en cation compensateur et surtout de son rapport Si/Al élevé. La formule générale des zéolithes de type structural MFI est donnée par :

$$M_n Al_n Si_{96-n} O_{192}, mH_2O \quad (4)$$

avec $0 < n < 8$ ce qui correspond à une faible teneur en aluminium et une faible quantité de cations compensateurs. Lorsque $n = 0$ la zéolithe est dite purement silicique c'est le cas de la silicalite-1 [47].

La structure de la zéolithe ZSM-5 est caractérisée par l'existence d'un réseau tridimensionnel de deux types de canaux perpendiculaires et interconnectés (figure 12) dont les ouvertures sont toutes constituées de cycles à 10 tétraèdres :

- Des canaux rectilignes orientés parallèlement à l'axe [010], avec des ouvertures quasi-circulaires de dimensions 5,3 x 5,6 Å, (figure 13 a) ;
- Des canaux sinusoïdaux (ou en zig-zag) disposés dans le plan [100] caractérisés par des ouvertures elliptiques, de dimensions 5,1 x 5,5 Å, (figure 13 b).

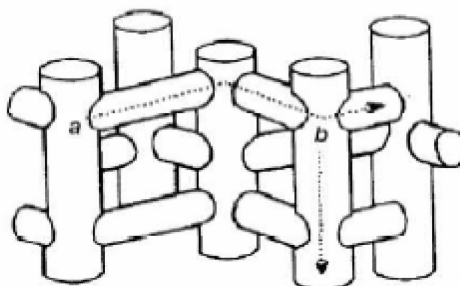


Figure 12 : Structure de la maille de la zéolithe ZSM-5 donnant la position relative des canaux

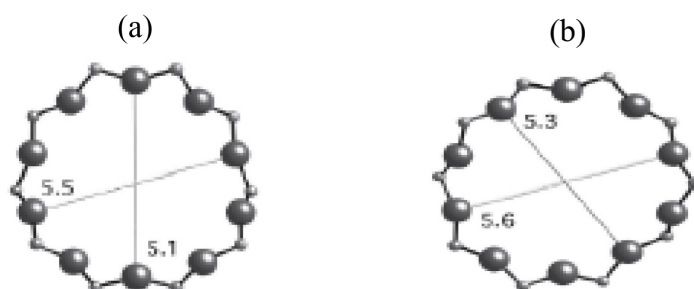


Figure 13 : Canaux de la ZSM-5 (a) sinusoïdal selon l'axe [100] (pores elliptiques) (b) rectiligne selon l'axe [010] (pores quasi-circulaires)

Les propriétés structurales de la ZSM-5 sont présentées dans le tableau 4 selon les données de l'IZA.

Tableau 4 : Propriétés structurales de la ZSM-5 (IZA)

Propriété	ZSM-5 (MFI)
Système cristallographique	Orthorhombique : Pnma
Densité spécifique (T/1000 Å ³) (T = Si ou Al)	18,4
Volume de la maille Elémentaire (Å ³)	5211,28
Diamètre des canaux (Å) (T = Si ou Al)	Suivant [100] 5,3 x 5,6 (10T)
	Suivant [010] 5,5 x 5,1 (10T)
Densité (g/cm ³)	3

3.2 La synthèse des membranes zéolithes

Les zéolithes peuvent être synthétisées selon trois méthodes principales : hydrothermale in-situ, hydrothermale ex-situ et imprégnation en voie sèche.

3.2.1 Synthèse hydrothermale in-situ ou directe

Les membranes zéolithes sont habituellement préparées par synthèse hydrothermale « *in-situ* » sur des supports membranaires poreux. Ce procédé assure l'élaboration d'un polymère inorganique par des réactions chimiques simples telles que l'hydrolyse et la condensation. Ces réactions s'effectuent à partir d'alcoolate de formule $M(OR)_n$ où M est un métal tel que le silicium. Afin d'éviter la précipitation des oxydes métalliques, il est nécessaire de contrôler l'hydrolyse. Le gel obtenu contient généralement de l'eau, des composés siliciques et aluminiques, de l'hydroxyde de sodium, et parfois un agent organique structurant tel que l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) [48] [49] [37] [36] ou le bromure de tétraéthylammonium [50].

Les supports membranaires sont immergés dans le gel précurseur de zéolithe, et l'ensemble est mis sous pression autogène dans un autoclave de synthèse. L'autoclave est ensuite placé dans une étuve à une température comprise entre 80 et 230°C pendant plusieurs heures voire quelques jours selon la nature de la zéolithe à synthétiser [51].

La plupart des études menées sur les films zéolithiques synthétisés par voie hydrothermale *in-situ* traitent de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques finales du film. La composition chimique de la solution précurseur (alcalinité, dilution), la température et la durée du traitement hydrothermal, ainsi que la position du substrat au sein de l'autoclave sont autant de paramètres qui peuvent influencer la continuité, l'homogénéité et l'orientation des cristaux du film [52][53]. Dong et al. [54] ont montré que seul un support poreux en alumine α incliné à 15° dans la chemise de l'autoclave permet d'obtenir une membrane de zéolithe P continue. En revanche, lorsque le substrat est placé verticalement, peu de nuclei sont présents à la surface, qu'ils soient formés en phase liquide puis accrochés sur le support ou que la nucléation ait lieu directement en surface. Il en résulte un dépôt de quelques cristaux isolés. Dans le cas où le substrat est placé horizontalement, un dépôt de gel d'aluminosilicate provenant de la gravitation du gel précurseur modifie la chimie de surface du support et empêche la cristallisation d'avoir lieu.

Différents mécanismes de synthèse ont permis d'expliquer la formation *in-situ* des films zéolithiques. Dans un premier temps, les particules d'aluminosilicate amorphe ou germes zéolithiques formés en phase liquide se fixent à la surface du support. Ensuite, il se produit la croissance cristalline, qui diminue les espaces inter-grains en formant ainsi le film zéolithique. L'adhésion des cristaux à la surface du support a lieu :

- soit par voie chimique : condensation des silanols de la zéolithe avec le support,
- soit par voie physique : présence de défauts microscopique à la surface du support,
- soit par une combinaison des deux mécanismes.

Après la synthèse, la membrane obtenue doit subir un traitement thermique, afin d'éliminer le liant ou agent structurant qui peut la rendre totalement imperméable. Le traitement thermique des membranes sera détaillé dans le paragraphe 3.3.1.

La méthode de synthèse *in-situ* présente un certain nombre d'avantages :

- la simplicité et la rapidité de mise en œuvre,
- la suppression facile des défauts par croissance d'une couche plus épaisse de zéolithe, car chaque nouvelle couche de cristaux couvre d'éventuels défauts qui sont apparus sur la couche précédente [55].

Certains inconvénients de cette méthode peuvent aussi être soulignés :

- la difficulté à contrôler certaines caractéristiques du film telles que l'épaisseur et l'orientation des cristaux,
- la nucléation homogène ne peut pas être évitée dans le gel de synthèse,
- un excès de réactifs est utilisé lors de la synthèse,
- la sensibilité des supports face aux conditions de synthèse, car ces dernières diffèrent d'un système à l'autre.

3.2.2 Synthèse hydrothermale ex-situ ou indirecte

Elle est aussi dite "*méthode par ensemencement et croissance secondaire*". Cette méthode est principalement caractérisée par le découplage des étapes de nucléation et de croissance des cristaux, ce qui permet de contrôler plus facilement les propriétés des matériaux ainsi formés. Dans un premier temps, le support est recouvert de germes nanométriques, puis le support ensemencé est immergé dans une solution ou un gel de synthèse avant d'être soumis à un traitement hydrothermal. Bien qu'une étape supplémentaire d'ensemencement des supports soit nécessaire, la méthode est globalement intéressante car l'étape de croissance est relativement peu sensible aux conditions de synthèse par rapport à la méthode directe. Les films zéolithiques obtenus par cette voie indirecte sont en général homogènes, continus, présentent peu de défauts et ont une faible rugosité de surface. Cette méthode est aussi intéressante pour la synthèse des membranes zéolithes avec croissance orientée de cristaux.

Afin d'expliquer la croissance orientée des cristaux, les auteurs Gouzinis et al. [56] ont réalisé la synthèse d'une zéolithe de type MFI par la méthode d'ensemencement et croissance secondaire et ont démontré l'absence de l'étape de nucléation supplémentaire lors de la croissance secondaire. Ils ont remarqué en effet que la croissance des germes débute dès lors que les supports ensemencés sont en contact avec la solution de synthèse ; la croissance des germes progresse ensuite dans la direction surface-solution. Par ailleurs, il a été remarqué qu'il est possible de synthétiser des films zéolithiques à partir d'une solution de synthèse secondaire sans agent structurant organique [57], ce qui affranchit le procédé d'une étape de calcination pouvant être à l'origine de l'apparition des microfissures dans le film synthétisé.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet un meilleur contrôle de la croissance des cristaux par les germes et une maîtrise de leur taille et de leur dépôt, conduisant à l'obtention de films zéolithiques aux caractéristiques recherchées.

Pour ces deux premières voies de synthèse hydrothermale (in-situ et ex-situ), il existe plusieurs méthodes pour assurer le revêtement du gel sur le support membranaire [55] :

- le *dip-coating* : qui correspond littéralement en français à « trempage-retrait », ce qui consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans le bain d'alcoxyde,
- le *slip-casting* correspond à la coulée du gel dans un moule,
- le frotage,
- le revêtement par spray,
- l'ablation laser ou dépôt laser pulsé [58] : un faisceau laser pulsé (UV) est dirigé sur une cible constituée du matériau à déposer. Au contact de ce faisceau, de la matière est extraite pour venir se déposer sur le support membranaire placé en face de l'impact du laser,
- le *spin-coating* pour lequel le dépôt est fait par enduction centrifuge,
- le dépôt sous vide.

3.2.3 Synthèse par imprégnation à sec

Introduite en 1990 par Xu et al. [59], la méthode de synthèse des zéolithes par imprégnation à sec ou Dry Gel Conversion (DGC) est basée sur le principe de la conversion d'un gel sec en cristaux de zéolithe. Le gel sec contient les sources des éléments nécessaires à la synthèse de la zéolithe (notamment silicium et aluminium) avec ou non les agents structurants. L'eau de synthèse est apportée en phase vapeur sur le gel sec. La cristallisation, comme dans le cas des synthèses hydrothermales conventionnelles, s'effectue dans un autoclave afin de garantir les conditions de pression et de température. Le gel sec est disposé sur un support en téflon perforé et l'eau est introduite au fond de la chemise de l'autoclave. Selon que les agents structurants sont introduits par la phase gazeuse ou non, on distingue deux types de méthodes :

- la méthode SAC (Steam – Assisted Crystallization) dans laquelle la phase vapeur ne contient que de l'eau, les agents structurants étant incorporés dans le gel sec.
- la méthode VPT (Vapor-Phase Transport) : dans laquelle des agents structurants volatils en solution dans l'eau constituent la phase vapeur.

Les avantages de la méthode d'imprégnation à sec sont :

- la cristallisation rapide car les agents structurants sont stables au sein du gel sec ;

- la minimisation des déchets liés à la synthèse, car les réactifs ne sont que légèrement en excès ;
- les températures de synthèse peuvent être élevées ce qui permet de réduire le temps de synthèse, d'obtenir des cristaux de tailles uniformes et d'améliorer la cristallisation du matériau synthétisé.

La méthode DGC est peu étendue car elle présente une difficulté dans la préparation de la couche du gel sec réactif. Bien que l'épaisseur finale du film soit facilement contrôlable, cette méthode nécessite l'application d'une couche épaisse du gel sec rendant ainsi inévitable l'apparition des fissures. Il est par ailleurs possible de diluer le gel sec pour faciliter son application mais ceci peut engendrer un autre problème, l'infiltration de la solution au sein de la macroporosité du support [60].

La nature et l'état du support sont des paramètres qui peuvent influencer la synthèse des membranes zéolithes. La compatibilité entre le film zéolithique et le support se situe à deux niveaux, selon que leur réactivité soit importante ou non avec le milieu de synthèse :

- les supports très réactifs pouvant être endommagés par la zéolithe (utilisation d'une couche protectrice de passivation) [61] [62],
- les supports plutôt peu réactifs nécessitant l'application d'agents de couplage [63] [64].

En général, les supports sont souvent traités chimiquement, thermiquement et/ou mécaniquement de façon à optimiser la rugosité de la surface à zéolithiser et ainsi créer des défauts microscopiques qui sont autant de sites de nucléation, avant la phase de croissance cristalline.

Dans notre étude, les membranes zéolithes de type mordénite et MFI ont été synthétisées sur des supports en alumine- α . Ces supports ont préalablement subi un polissage avec un papier abrasif, puis ont été nettoyés avec un détergent (l'alconox), afin de créer une microrugosité à leur surface (défauts microscopiques permettant la création de sites de nucléation).

D'autres stratégies permettent d'obtenir des sites de nucléation par ensemencement par des nanocristaux de zéolithe ou par ajout des germes à la solution précurseur du film zéolithique.

Des travaux ont montré l'influence de la chimie et de l'état de surface des supports métalliques sur la synthèse des films zéolithiques. Afin de favoriser la mouillabilité des supports métalliques et par conséquent les interactions avec la solution précurseur, les surfaces doivent être préférentiellement hydrophiles. Ainsi, l'utilisation des métaux à faible tension superficielle tels que le plomb, le chrome et l'étain ne permet pas d'arriver à la formation de films de zéolithes [65].

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les membranes obtenues subissent souvent une étape finale de traitement qui achève leur mise en forme et permet d'acquérir des propriétés de surface particulières.

3.3 Traitement des membranes zéolithes

3.3.1 *Traitement thermique des membranes zéolithes*

Le but principal du traitement thermique est d'éliminer l'agent structurant organique. Les agents structurant utilisés lors de la synthèse ont pour rôle d'orienter cinétiquement et thermodynamiquement la synthèse vers les structures zéolithiques souhaitées. Une fois la synthèse terminée, ces composés doivent être éliminés afin de libérer la porosité de la zéolithe. L'élimination du structurant se fait par calcination. Le choix de la température et de la durée de calcination dépendent du type de zéolithe et doivent être choisis de sorte à éviter la destruction de la structure du produit. Pour des films zéolithiques (ZSM-5) synthétisés sur des supports métalliques (aluminium), Lauridant et al. [66], ont réalisé une calcination par palier :

- montée en température de l'ambiante à 380 °C avec une rampe de 1°C/min,
- palier à 380 °C pendant 1 H,
- puis montée en température de 380 °C à 550 °C avec une rampe de 1°C/min,
- palier à température constante, 550 °C pendant 5 H.

3.3.2 *Traitements post-synthèse des membranes zéolithes*

Les traitements post-synthèse des zéolithes ont pour but d'ajuster les caractéristiques de leurs centres actifs. Ces traitements permettent de conférer des propriétés particulières à la zéolithe, notamment des propriétés catalytiques ou une mouillabilité de surface particulière [33].

3.3.2.1 Echange ionique

Une grande part du marché des zéolithes (environ 70%) concerne leur utilisation en tant qu'échangeurs ioniques, notamment dans les détergents souvent labélisés « sans phosphate ». En effet, les zéolithes à haute teneur en aluminium telle que la zéolithe (LTA) présentant un rapport molaire Si/Al égal à 1, ont la capacité d'échanger leurs cations compensateurs Na^+ occlus dans leur porosité par des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'eau est alors moins dure et le pouvoir moussant de la lessive est conservé. L'échange ionique est également utilisé dans la protection de l'environnement où les zéolithes permettent de traiter les eaux usées en piégeant les ions ammonium et les métaux lourds tels que Pb, Cr, Cd et de décontaminer les effluents nucléaires. Ainsi, la rétention des isotopes radioactifs (Cs, Sr, Y,...) présents à l'état de trace est efficace au sein de la porosité des zéolithes de types structuraux FER, LTA ou MOR [66] [67] [68].

Plusieurs autres études ont été réalisées sur l'utilisation de l'échange ionique des zéolithes pour des applications antimicrobiennes par l'échange de l'ion Na^+ de la zéolithe par des ions Ag^+ , Zn^{2+} ou Cu^{2+} [69] [70] [71] [72] [73].

Les auteurs O'Neill et al [73] ont notamment montré qu'une couche de zéolithe A échangée avec l'ion argent (ZA-Ag) présente des propriétés hydrophiles et microbiocides efficaces et durables dans le temps (8 semaines environ) après immersion dans l'eau. Pour cela, ces auteurs ont synthétisé une couche de zéolithe A (ZA) sur un support en acier inox. Les échantillons (sous forme de plaques d'acier inox avec couche de ZA) obtenus ont été immergés dans 300 mL d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 à 0,01 M). Cette solution a été maintenue en agitation lente et à température ambiante pendant environ 6 h. Après l'échange ionique, les échantillons ont été soigneusement rincés avec de l'eau déminéralisée puis séchés à l'étuve. Les auteurs ont réalisé des tests antimicrobiens en dispersant 0,5 mL de solution contenant la bactérie *Escherichia Coli* sur la couche de ZA-Ag, suivi d'une mise en incubation à 37 °C pour différentes durées (0, 4 et 24 h). Les résultats obtenus ont montré que, quelque soit la durée d'incubation, les bactéries ont totalement disparu à la surface de la couche ZA-Ag (ZA).

Le biofilm résulte du développement des microorganismes tels que les bactéries (*Escherichia Coli*, *Salmonella Enterica*, etc.) de façon organisée en colonie. Le biofilm peut être responsable de la baisse des performances hydrauliques des membranes, il est ainsi considéré comme l'un des facteurs limitant en filtration membranaire. Un des intérêts de l'échange ionique aux ions métalliques tels que Ag^+ , Zn^{2+} ou Cu^{2+} pourrait donc résider dans

la prévention à la formation du biofilm à la surface des membranes zéolithiques durant leur utilisation en filtration quelle que soit la nature de la solution.

3.3.2.2 Désalumination et désilication

La désalumination et la désilication des zéolithes sont des traitements post-synthèses qui permettent d'ajuster l'acidité mais aussi la porosité de la zéolithe.

➤ Désalumination :

Les méthodes utilisées pour désalumer les zéolithes peuvent se classer en deux grandes catégories suivant l'agent utilisé selon qu'il soit silicique ou non [33]:

- *la désalumination par des agents siliciques* se produit par une substitution isomorphique c'est à dire un remplacement des atomes d'Al par des atomes de silicium provenant de l'agent silicique. Les agents siliciques les plus utilisés sont l'hexafluorosilicate d'ammonium (traitement en solution aqueuse) et le tétrachlorure de silicium (traitement en phase gazeuse 350 à 550 °C).
- *la désalumination par un agent non silicique* est réalisée soit par traitement acide soit par un traitement hydrothermique (la vapeur d'eau). La zéolithe ayant subi un traitement hydrothermique comporte une charpente zéolithique de rapport molaire Si/Al plus élevé que la zéolithe de départ. La structure obtenue présente alors des micropores de la zéolithe mais aussi d'autres micropores plus grands et des mésopores formés au début du traitement. Le traitement acide est souvent réalisé par l'acide nitrique, chlorhydrique ou oxalique. Ce traitement provoque en général une dissolution très rapide des espèces Al de l'extra-réseau, par contre, les atomes Al de la charpente sont dissous plus lentement. Ainsi, un traitement acide doux est souvent recommandé. Le traitement acide est responsable de la création des nids hydroxyles internes [74].

En général, la désalumination des zéolithes est un traitement qui conduit à augmenter le rapport Si/Al ainsi que les sites acides de la zéolithe (acidité de Lewis et de Brönsted).

➤ Désilication :

La désilication est un traitement post-synthèse des matériaux zéolithiques qui conduit à la diminution du rapport molaire Si/Al. Navajas et al. [75] ont réalisé le traitement des membranes mordenite à différents rapports molaires par une solution alcaline. Ces auteurs ont constaté une augmentation de la sélectivité des membranes traitées pour la séparation des

mélanges eau/éthanol. Cette modification a été associée à la diminution du rapport molaire Si/Al. De même, Groen et al. [76] ont montré que l'extraction des atomes de silicium dans le réseau des zéolithes, réalisé via un traitement alcalin, permet d'obtenir la formation des mésopores intracristallins conduisant à des zéolithes dites hiérarchisées dont les applications sont nombreuses dans le domaine de la catalyse.

L'intérêt des traitements post-synthèse est notamment la modification des propriétés structurales des zéolithes. Plusieurs études ont montré que la modification du rapport molaire Si/Al et la présence de défauts ont des effets sur les interactions entre la surface des zéolithes et les molécules d'eau ainsi que leur transport à travers les pores [77] [78] [79] [80]. Ainsi, une diminution du rapport molaire Si/Al par désilication (en milieu alcalin) conduit à l'augmentation de l'hydrophilicité de surface (c'est-à-dire son affinité avec l'eau), au contraire l'augmentation de ce rapport a pour conséquence l'augmentation de l'hydrophobicité (c'est-à-dire sa tendance à repousser l'eau) de la zéolithe.

4 Perméation d'un solvant à travers une membrane de filtration

La compréhension des mécanismes de transport de matière à travers une membrane représente une étape importante en filtration membranaire. En particulier, les propriétés hydrauliques d'une membrane sont un élément déterminant pour un développement industriel. Ces propriétés sont souvent décrites macroscopiquement à travers la perméabilité hydraulique. Il sera question dans cette section de définir les propriétés hydrauliques d'une membrane à travers le flux de perméation au solvant et la perméabilité hydraulique. Nous présenterons ensuite un modèle de diffusion du solvant dans la membrane.

4.1 Flux volumique de perméation

Le flux volumique de perméation du solvant correspond au débit volumique (Q_w) par unité de surface (S) de la membrane au cours de la filtration. Cette grandeur souvent notée J_w , est déterminée par la formule suivante :

$$J_w = \frac{Q_w}{S} \quad (5)$$

où J_w est exprimé en $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}_{\text{memb}}$, Q_w en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ et S en m^2 .

4.2 Loi de Darcy et perméabilité hydraulique

4.2.1 La loi de Darcy

La loi de Darcy pour un fluide de viscosité dynamique μ (Pa.s), en écoulement dans un milieu poreux exprime le flux volumique du fluide en fonction du gradient de pression, dP/dx (Pa.m⁻¹) suivant l'épaisseur x du milieu poreux [3] :

$$J_w = -\frac{k_p}{\mu} \frac{dP}{dx} \quad (6)$$

où k_p est le coefficient de perméabilité de Darcy (m²),

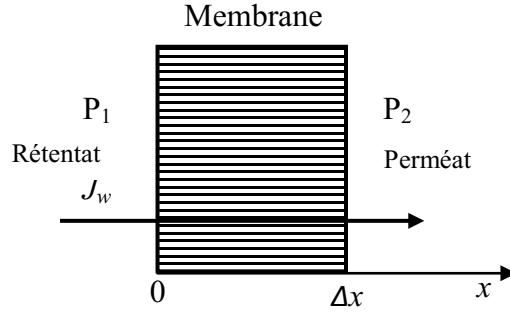


Figure 14 : Représentation de la couche active d'une membrane permsélective d'épaisseur moyenne Δx

En considérant que la pression varie de façon linéaire dans le matériau filtrant, l'intégration de la relation de Darcy (6) sur l'épaisseur Δx du matériau (m) donne :

$$J_w = \frac{k_p}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta P}{\mu} \quad (7)$$

où $\Delta P = P_1 - P_2$, est la pression transmembranaire.

Le rapport $\frac{k_p}{\Delta x}$ correspond à la perméabilité hydraulique au solvant de la membrane notée L_p et exprimée en m (ou m³.m⁻² de membrane). Ainsi, le flux de perméation du solvant J_w à travers une membrane poreuse peut s'exprimer par :

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad (8)$$

De même, la relation (8) peut s'exprimer en fonction de la résistance hydraulique de la membrane, en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier des phénomènes de colmatage. La résistance hydraulique est définie comme l'inverse de la perméabilité hydraulique ($R_m = \frac{1}{L_p}$), ainsi, le flux de perméation sera exprimé par la relation suivante :

$$J_w = \frac{\Delta P}{R_m \mu} \quad (9)$$

Par ailleurs, en considérant la membrane comme un milieu poreux dont les pores sont cylindriques et uniformément dispersés de rayon r_p , et que l'écoulement peut être considéré comme un écoulement de Poiseuille, le flux de perméation au solvant peut s'exprimer par :

$$J_w = \frac{\pi r_p^4 N_p \Delta P}{8 \mu \Delta x} = \frac{L_p \Delta P}{\mu} \quad (10)$$

On en déduit alors l'expression de la perméabilité :

$$L_p = \frac{\pi r_p^4 N_p}{8 \Delta x} \quad (11)$$

avec N_p , le nombre de pores par unité de surface membranaire exprimé par la relation suivante :

$$N_p = \frac{4 \varepsilon}{\pi r_p^2 \tau} \quad (12)$$

Avec, la porosité de la membrane (ε) (rapport du volume total des pores sur le volume apparent) et la tortuosité (τ) (rapport de la longueur d'un pore à l'épaisseur de la membrane) $\tau = 1$, pour des pores supposés cylindriques.

Le flux de perméation au solvant peut être exprimé à partir des relations précédentes par :

$$J_w = \frac{\pi r_p^2 \Delta P \varepsilon}{8 \mu \Delta x} \quad (13)$$

4.2.2 La perméabilité hydraulique

La perméabilité hydraulique (L_p) d'une membrane représente le volume de solvant passant à travers les pores de cette membrane par unité de surface. C'est caractéristique des propriétés et performances hydrauliques d'une membrane, souvent indiquée par les fabricants de membranes. Cependant, il est nécessaire de réaliser préalablement, le conditionnement de la membrane permettant de stabiliser ses propriétés hydrodynamiques par filtration du solvant pur [28]. Ainsi, la perméabilité hydraulique est déterminée en utilisant l'équation (8) sur le domaine de pression étudié. Il est également intéressant de suivre l'évolution de la perméabilité d'une membrane pour détecter d'éventuelles modifications des performances hydrodynamiques de l'installation. Plusieurs causes peuvent expliquer la diminution de la perméabilité hydraulique d'une membrane durant son utilisation en filtration de solutions, notamment le colmatage ou la formation d'un biofilm à la surface. Ainsi, Déon et al [81] ont constaté dans leur étude sur une membrane tubulaire en polyamide (AFC40) de nanofiltration, une diminution de la L_p de $1,3.10^{-14} \text{ m}^3\text{m}^{-2}$ à $0,72.10^{-14} \text{ m}^3\text{m}^{-2}$ causée par le

développement d'un biofilm à la surface de la membrane. Le tableau 5 présente quelques perméabilités hydrauliques trouvées dans la littérature.

Tableau 5 : Perméabilités hydrauliques de membranes déterminées par certains auteurs

Auteurs	Nature de la couche active	Géométrie (procédé)	Fournisseur ou Laboratoire	Perméabilité hydraulique ($\times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$)
Vacassy et al. 1997 [82]	ZrO ₂	Tubulaire monocanal (NF)	LMPM ⁷	2,08 - 3,41
Bouranene 2008 [15]	TiO ₂	Tubulaire à 3 canaux, (UF 1 kDa)	TAMI Industries	6,3
Dutournié et al. 2011 [83]	TiO ₂	Tubulaire monocanal (UF 1 kDa)	Pall Exekia	4 - 8,5
Weber et al. [28]	TiO ₂			5,55
Chevereau et al. 2011 [84]	Mordenite	Tubulaire monocanal (UF/NF)	LIMATB	5.5
Garofalo et al. 2014 [85]	Silicalite (MFI)	Tubulaire monocanal (NF)	ITM ⁸	1,03 - 11

En général, la perméabilité hydraulique des membranes dépend de la nature de la couche active, de sa géométrie ainsi que sa structure du matériau.

4.2.3 Flux de perméation durant la filtration de solutés chargés.

Lors de la filtration de solutés chargés, le flux de perméation tient compte de la contre-pression osmotique, $\Delta\pi$, qui est définie comme la différence de pression liée à la différence de concentration de part et d'autre de la couche active [86] [87].

Cette pression s'oppose à la pression transmembranaire appliquée. L'expression du flux de perméation pour une solution contenant des solutés chargés est [88] [31] :

$$J_v = \frac{L_p}{\mu} \Delta P_e \quad (14)$$

avec $\Delta P_e = \Delta P - \Delta\pi$,

La loi de Van't Hoff permet d'exprimer la différence de pression osmotique ($\Delta\pi$) pour des solutions diluées contenant n solutés chargés :

⁷ Laboratoire des Matériaux et des Procédés Membranaires (Montpellier-France)

⁸ Institut for Membrane Technology (Italy)

$$\Delta\pi = RT \sum_{i=1}^n (C_{i,m} - C_{i,m}) \quad (15)$$

4.3 Modèle de diffusion du solvant à travers une membrane poreuse

Certains auteurs [89] ont utilisé un modèle diffusion - solution pour décrire l'évolution du flux volumétrique de l'eau dans une membrane au cours de la filtration. Ce modèle initialement développé pour le transfert de l'eau dans les membranes non-poreuses a été étendu à des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse [90] :

$$J_w = K_d D_w^\infty \frac{\varepsilon}{\Delta x} (1 - \lambda_w)^2 \exp\left(-\frac{|\Delta G_w|}{k_B T}\right) \frac{V_{M,w}}{RT} \Delta P \quad (16)$$

où $\frac{\varepsilon}{\Delta x}$ est le rapport de la porosité à l'épaisseur de la membrane,

$\lambda_w = \frac{r_w}{r_p}$ est le rapport du rayon moyen de la sphère d'encombrement de la molécule d'eau sur le rayon de pore de la membrane.

ΔG_w est l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau et la surface membranaire.

Wang et al. [89] ont utilisé ce modèle de diffusion pour étudier les performances hydrauliques de trois membranes planes de nanofiltration et d'osmose inverse en polyamide (NF90, NF270 et BW-XLE). Ces auteurs ont décrit la nature des interactions de l'eau avec la surface des membranes. Ils ont pour cela évalué l'énergie d'interaction entre les solutés, l'eau et la surface des membranes.

Par ailleurs, à partir de l'équation (15) il est possible d'exprimer la perméabilité hydraulique en fonction de l'énergie d'interaction, ΔG_w , entre le solvant et la surface membranaire :

$$L_p = K_d D_w^\infty \frac{\varepsilon}{\Delta x} (1 - \lambda_w)^2 \exp\left(-\frac{|\Delta G_w|}{k_B T}\right) \frac{V_{M,w}}{RT} \mu \quad (17)$$

Cette dernière relation montre que l'énergie d'interaction eau – surface membranaire, peut avoir une influence significative sur les propriétés hydrodynamiques des membranes.

5 Grandeurs caractéristiques des membranes d’ultra/nanofiltration

La rétention d’un soluté ionique ou neutre est une donnée essentielle pour caractériser la sélectivité d’une membrane. En ultra/nanofiltration, cette sélectivité s’opère dans la couche active de la membrane et est contrôlée par trois effets principaux : les effets stériques, électriques et diélectriques. Dans un premier temps, nous définirons le taux de rétention et nous décrirons en détail les 3 phénomènes d’exclusion qui régissent la sélectivité des membranes d’ultra/nanofiltration.

5.1 Taux de rétention des solutés et couche de polarisation de concentration

5.1.1 Taux de rétention des solutés

En filtration membranaire, le taux de rétention d’une espèce donnée en solution représente l’aptitude d’une membrane à retenir cette espèce. On distingue deux taux de rétention : les taux de rétention intrinsèque et observé.

5.1.1.1 Taux de rétention intrinsèque

Le taux de rétention intrinsèque d’un soluté i en solution est une grandeur qui permet d’évaluer la sélectivité effective ou réelle de la couche active d’une membrane vis-à-vis du soluté concerné. C’est-à-dire qu’il est fonction uniquement des propriétés de la couche active de la membrane. Sa valeur est donc déterminée par l’expression suivante :

$$R_{i,int} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,m}} \quad (18)$$

où $C_{i,p}$ et $C_{i,m}$ (mol.m^{-3}) sont les concentrations du soluté i respectivement dans le perméat et à la paroi de la membrane.

Le taux de rétention intrinsèque traduit la sélectivité de la membrane sans être influencé par les conditions hydrodynamiques des solutions en amont et en aval de la membrane. Le taux de rétention intrinsèque n’est pas directement mesurable expérimentalement.

5.1.1.2 Le taux de rétention observé

C’est le taux de rétention d’un soluté i directement observable expérimentalement et déterminé par la formule suivante :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,r}} \quad (19)$$

où $C_{i,p}$ et $C_{i,r}$ (mol.m^{-3}) sont les concentrations du soluté i respectivement dans le perméat et dans le rétentat.

Ce taux de rétention peut être facilement accessible expérimentalement lors des essais de filtration. Cependant cette valeur est par définition fonction des conditions hydrodynamiques des solutions à filtrer.

Ce taux de rétention rend compte du transfert du soluté à la fois dans la *couche de polarisation* et dans la membrane. Tandis que le taux de rétention intrinsèque rend compte uniquement du transfert du soluté à travers la membrane.

5.1.2 Polarisation de la concentration

Le phénomène de polarisation de concentration se produit au voisinage de l'interface entre la solution à filtrer (rétentat) et la surface membranaire. Ce phénomène résulte de l'accumulation de soluté dans cette région formant ainsi une *couche de polarisation* (figure 15). De nombreux auteurs ont étudié l'influence de ce phénomène sur la rétention des solutés à travers des membranes organiques au moyen de la modélisation de cette couche de polarisation [91] [92] [93].

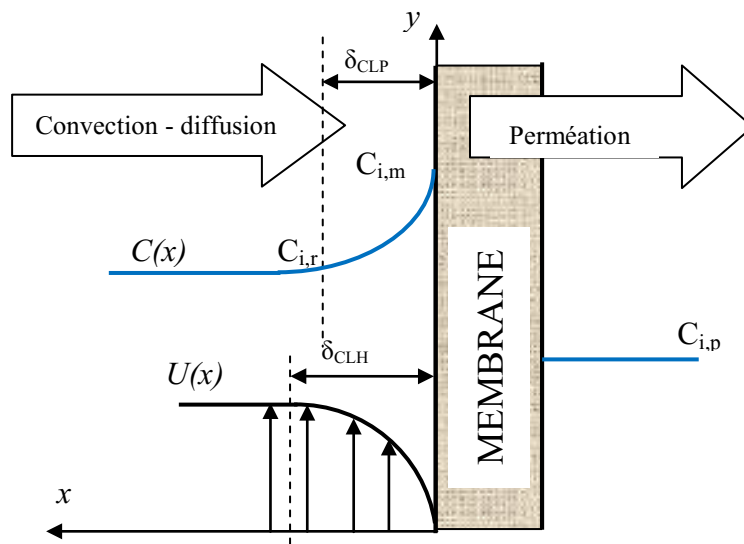


Figure 15 : Polarisation de la concentration à la surface de la membrane

La réalisation de ce modèle [94] a été faite en établissant un bilan de matière au sein de la couche de polarisation. On suppose dans ce cas que le flux convectif vers la membrane s'équilibre avec le flux de perméation à travers l'équation suivant :

$$VC_i(x) - D_{i,m} \frac{dC_i}{dx} = VC_{i,p} \quad (20)$$

où V , est la composante radiale de la vitesse dans l'écoulement et $D_{i,m}$ est coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i dans la couche de polarisation.

Dans une vision monodimensionnelle et simplifiée, l'intégration de cette équation suivant x permet d'obtenir la loi du film [94] :

$$V = k \ln \left(\frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,r} - C_{i,p}} \right) \quad (21)$$

où $k = \frac{D_{i,m}}{\delta_{CLP}}$ est le coefficient de transfert dans la couche de polarisation, $C_{i,r}$, la concentration dans le rétentat, $C_{i,p}$, la concentration dans le perméat et $C_{i,m}$, la concentration à la paroi de la membrane.

Ce coefficient dépend des caractéristiques hydrauliques (vitesse tangentielle d'écoulement U) et géométriques (diamètre hydraulique de la section d'écoulement). Sur la figure 15, δ_{CLP} représente l'épaisseur de la couche limite de polarisation et δ_{CLH} l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.

En introduisant dans la relation (21) les expressions des taux de rétention intrinsèque (18) et observé (19), il est possible d'écrire des relations entre ces deux taux de rétention :

$$R_{int} = \frac{R_{obs} \exp(-Pe)}{1 - R_{obs} [1 - \exp(-Pe)]} \quad (22)$$

avec $Pe = \frac{J_v \delta_{CLP}}{D_{i,m}}$, le nombre de Peclet dans la couche de polarisation.

Le nombre de Peclet (Pe) est un nombre adimensionnel introduit qui exprime le rapport entre le transport convectif et le transport diffusionnel d'un soluté dans la couche de polarisation.

- lorsque $Pe \gg 1$: la convection est prédominante dans la couche limite, la polarisation de la concentration est importante et la rétention est faible.
- lorsque $Pe \ll 1$: le transfert diffusif dans δ est prépondérant, la polarisation de la concentration devient négligeable.

De même si on évalue la limite du taux de rétention observé à l'aide de la relation (21), on peut distinguer deux cas particuliers :

- lorsque la couche de polarisation est très importante : $R_{obs} \ll R_{int}$ et peut conduire à des taux de rétention pratiquement nuls,
- lorsque l'effet de la couche de polarisation est très faible : $\lim_{\delta \rightarrow 0}(R_{obs}) = R_{int}$.

De nombreux auteurs, dont Limousy et al. [8], ont fait l'hypothèse de la non influence de la couche de polarisation, pour la détermination expérimentale du taux de rétention lors de tests de filtration (solutions électrolytiques de faible concentration, faible taux de rétention, vitesses de circulation du rétentat élevées). Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement.

La prise en compte de la couche de polarisation est réalisée suivant les auteurs par une approche 1D (modèle du film par exemple) ou par une approche 2D pour tenir compte de l'établissement de cette couche. Dans cette première approche, le taux de rétention intrinsèque est calculé en utilisant la méthode de la variation de la vitesse (VVM⁹) (méthode basée sur le modèle du film). Elle permet de s'affranchir de la couche de polarisation en calculant les taux de rétention intrinsèque à partir des taux de rétention observée à plusieurs vitesses débitantes.

D'autres auteurs ont utilisé des visions 1D ou 2D "numérique" permettant de calculer la concentration à la membrane. La différence principale entre les deux techniques réside dans la prise en compte de l'établissement de la couche limite.

5.2 Les phénomènes d'exclusion

Ce sont les phénomènes qui régissent la sélectivité à l'interface solution libre – solution dans le pore. Ceci se traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques généralisés de chaque espèce des deux côtés de l'interface :

$$\mu_{i,s} = \mu_{i,p} \quad (24)$$

où $\mu_{i,s}$ et $\mu_{i,p}$ (J.mol⁻¹) sont des potentiels électrochimiques de l'espèce i respectivement en solution libre et dans un pore.

5.2.1 Les effets stériques

Les effets stériques sont relatifs à l'arrangement spatial d'une molécule. Il s'agit d'un phénomène exclusivement dû à l'effet de la taille (ou effet de tamis).

⁹ Variable Velocity Model

Le rayon de pore moyen (r_p) d'une membrane est une caractéristique géométrique qui renseigne sur la dimension moyenne de l'ouverture des pores. Les effets stériques en séparation membranaire reposent sur un paramètre, le coefficient de partage stérique ϕ_i , qui correspond au rapport de la section accessible par le soluté sur la section réelle du pore (Ferry 1936). En considérant le soluté sphérique et le pore cylindrique, le coefficient de partage traduit le fait que le soluté est exclu d'une région annulaire (adjacente à la paroi) d'épaisseur égale au rayon du soluté (figure 16).

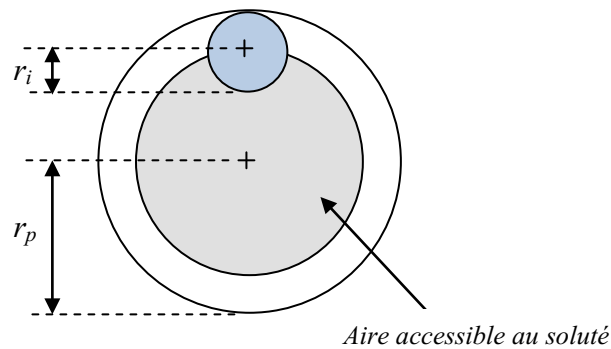


Figure 16 : Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique

Le coefficient de partage stérique est exprimé en fonction du coefficient de Ferry (λ_i) par :

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (25)$$

avec ,

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (26)$$

Le rayon du soluté r_i peut être défini de différentes manières dans la littérature, il est considéré comme :

- Le rayon de *Pauling* dans le cas où l'espèce n'est pas solvatée,
- le rayon de l'ion hydraté,
- Le rayon maximal de l'ion solvaté considéré comme une sphère rigide [95],
- le rayon de la cavité formée par l'ion dans le solvant. Il correspond à la distance entre le centre de l'ion et le point où la constante diélectrique devient différente de celle du vide [14],
- le rayon de Stokes, correspondant au rayon qu'aurait une molécule si elle était parfaitement sphérique et avec un coefficient de diffusion à dilution infinie.

La détermination du rayon de Stokes d'un soluté i peut être calculé à partir de la formule de Stokes-Einstein :

$$r_{i,Stokes} = \frac{k_B T}{6\pi\mu D_\infty} \quad (27)$$

k_B , est la constante de Boltzmann = $1,38066 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

T , est la température absolue (K)

μ , est la viscosité dynamique (Pa.s)

D_∞ , est le coefficient de diffusion à dilution infinie ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Certains auteurs tels que Bowen et al. [96] [97] ont utilisé une relation tenant compte de la masse molaire du soluté (M) et permettant de déterminer un rayon de la molécule (r_s) pour évaluer le rayon de pore moyen de leurs membranes :

$$\log_{10} r_s = -1,3363 + 0,395 \log_{10} M \quad (28)$$

Cette formule a été utilisée par les auteurs pour les solutés suivants : glycine, glucose, raffinose, α -cyclodextrine et vitamine B12.

Cependant, la littérature propose plusieurs méthodes permettant la détermination du rayon de pore moyen des membranes qui seront présentées ultérieurement.

L'équilibre de partage aux interfaces solution libre – solution dans le pore peut s'écrire pour les seuls effets stériques :

$$\frac{\gamma_{i,p} c_i}{\gamma_{i,s} C_i} = \phi_i \quad (29)$$

où ϕ_i est coefficient de partage stérique de l'espèce i ,

$\gamma_{i,p}$ et $\gamma_{i,s}$ sont les coefficients d'activité de l'espèce i respectivement dans le pore et dans la solution,

c_i et C_i sont les concentrations de l'espèce i respectivement dans le pore et dans la solution en mol.m^{-3} .

5.2.2 Les effets électriques

Lorsqu'une solution contenant des solutés chargés est mise en contact avec une surface chargée, la distribution des ions au voisinage de cette surface est perturbée par la présence du champ électrique créé par la présence de charges [98] [99]. Des interactions répulsives s'établissent entre la surface de la membrane et les solutés de même charge (les co-ions). Tandis que les solutés ayant des signes de charges contraires (contre-ions) s'attirent. La théorie des équilibres de Donnan est couramment utilisée pour décrire les phénomènes de rétention des ions à l'entrée des pores des membranes inorganiques ou organiques [100].

Pour présenter l'équilibre de Donnan, nous pouvons nous intéresser à un sel de formule $A_{v_A}^{z_A} B_{v_B}^{z_B}$, où z_A et z_B représentent les charges électriques respectivement du contre ion et du co-ion vis-à-vis de la membrane.

Pour expliquer simplement le phénomène, Brun [101] considère une situation fictive dans laquelle une membrane chargée négativement, prise dans un état initial où l'interface membrane/solution sépare deux solutions de concentrations en contre-ion A^+ égales. La figure 17 présente qualitativement la dynamique de l'établissement de l'équilibre à l'interface.

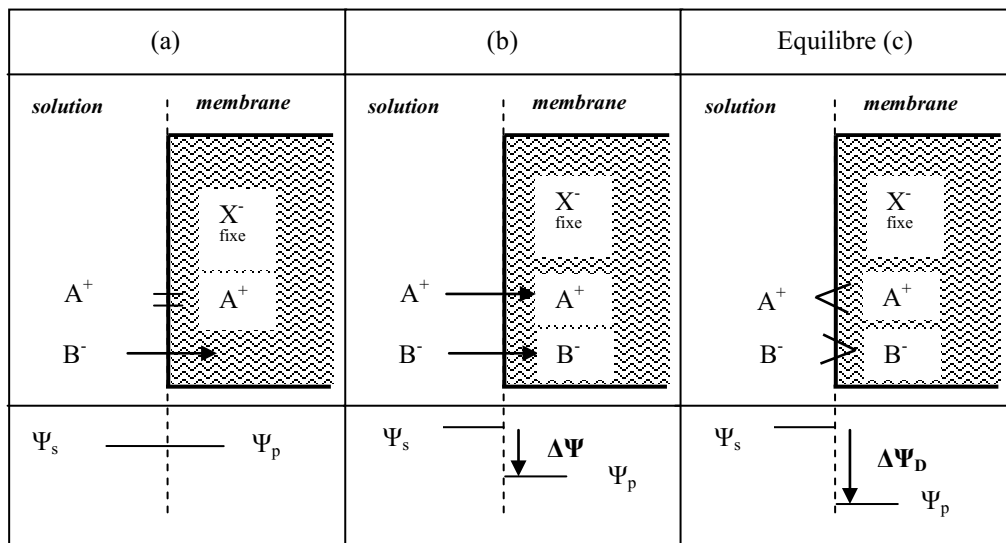


Figure 17 : Etablissement du potentiel de Donnan $\Delta\Psi_D$ [101]

Dans un premier temps, B^- , absent de la solution présente dans la membrane, diffuse de la solution vers l'intérieur des pores afin d'équilibrer le potentiel chimique des deux côtés de l'interface sous l'effet de son gradient de concentration. Le déplacement de l'ion B^- induit une différence de potentiel à l'interface $\Delta\Psi_D$ qui tend à s'opposer à son déplacement et entraine également la migration de A^+ pour maintenir l'électroneutralité (b).

L'égalité du potentiel électrochimique aux interfaces solution-membrane permet d'écrire la relation suivante :

$$\mu_i^0 + z_i F \Psi_{i,p} + \dots = \mu_i^0 + z_i F \Psi_{i,s} + \dots \quad (30)$$

Si les seuls effets électriques interviennent lors du transfert à l'interface entre la solution et le pore de la membrane, on obtient donc l'équation d'équilibre aux interfaces suivante :

$$\frac{\gamma_{i,s} c_i}{\gamma_{i,p} c_i} = \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta \Psi_D\right) \quad (31)$$

Où le potentiel de Donnan est donné par :

$$\Delta \Psi_D = \Psi_p - \Psi_s \quad (32)$$

Les interactions entre les charges de la membrane et celles de la solution dépendent principalement de la densité de charge de la membrane vis-à-vis de la concentration en sel de la solution.

5.2.3 Les effets diélectriques

En dehors des effets stériques et électriques, différentes interactions physico-chimiques interviennent dans la distribution des espèces à l'interface solution-membrane ayant un impact sur la rétention d'électrolytes. Ces interactions de nature diélectriques peuvent être décrites par plusieurs phénomènes [102] [103].

- 1^{er} phénomène : les effets diélectriques reposent sur les effets de confinement :

Le confinement s'explique par l'incapacité des molécules de solvant (eau dans ce cas) de se mouvoir et changer leur orientation librement à proximité de la surface des pores à cause principalement de la réduction de l'espace dans le pore [103].

- 2^{ème} phénomène : la différence de la constante diélectrique entre le matériau membranaire et le solvant.

- 3^{ème} phénomène : la déformation des lignes de champs électriques due à la présence de charges électriques et son influence sur le solvant, sur les ions et sur les ions hydratés.

- 4^{ème} phénomène : les interactions de type dipôle – dipôle entre les ions hydratés et les groupements polaires présents en surface du matériau.

Le modèle de Born [104] permet d'exprimer l'énergie de solvation via la diminution de la constante diélectrique du solvant dans le pore :

$$\Delta W_{i,born} = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 k_B T r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (33)$$

où r_i est le rayon de l'ion, ϵ_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, ϵ_s et ϵ_p les constantes diélectriques respectivement de la solution libre et de la solution dans les pores.

Finalement, l'équation globale d'équilibre de partage aux interfaces pour une espèce donnée i , tenant compte des trois phénomènes d'exclusion, peut s'écrire [14] [105] :

$$\frac{\gamma_{i,p} c_i}{\gamma_{i,s} c_i} = \phi_i \exp(-\Delta W_i) \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta \psi_D\right) \quad (34)$$

Cependant, lors de la filtration de l'eau pure ou d'une solution de solutés non chargés, les effets électriques n'interviennent pas, seuls les effets stériques et éventuellement diélectriques sont à considérer.

5.3 Utilisation de l'équation de Nernst-Planck pour le transfert d'un soluté à travers une membrane

L'extension de l'équation de Nernst-Planck a été proposée par Schlöglén (1966) en incluant le mécanisme de convection. Dresner [106] a proposé une approche de résolution de cette équation, en vue de décrire le transfert des solutés ioniques à travers des membranes échangeuses d'ion. Les auteurs Tsuru et al. [107] ont adapté cette équation pour des membranes de nanofiltration dont le rayon des pores est très faible, devenant ainsi plus simple en considérant les concentrations et les potentiels homogènes dans la direction radiale des pores. L'équation de Nernst-Planck étendue repose sur une description phénoménologique du transport d'un soluté chargé à travers une membrane qui prend en compte les trois principaux mécanismes du transport ionique à savoir : la diffusion, l'électro-migration et la convection.

Le flux molaire du soluté i , de concentration molaire c_i à la position x dans la membrane, est donc exprimé par la relation suivante :

$$j_i = -\frac{c_i D_{i,p}}{RT} \frac{d\mu_i^*}{dx} + K_{i,c} c_i V \quad (35)$$

où $D_{i,p} = K_{i,p} D_{i,\infty}$ avec $K_{i,p}$ et $K_{i,c}$ des coefficients correctifs respectivement pour la convection et la diffusion et $D_{i,\infty}$, le coefficient de diffusion à dilution infini et μ_i^* est le potentiel électrochimique généralisé donnée par l'équation (36) :

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + V_i(p - p^0) + z_i F \psi \quad (36)$$

Certains auteurs tels que Tsuru et al. [107], Bowen et al. [97], proposent de négliger la contribution de la pression dans l'expression du gradient de potentiel électrochimique car ils supposent que les volumes molaires des solutés sont suffisamment faibles. Ainsi, l'introduction du potentiel électrochimique dans l'équation (35) permet d'écrire l'équation sous la forme suivante :

$$j_i = -c_i(x)D_{i,p} \frac{d[\ln \gamma_i]}{dx} - D_{i,p} \frac{dc_i(x)}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p}}{RT} F \frac{d\psi(x)}{dx} + K_{i,c} c_i(x) V \quad (37)$$

• **Cas d'un soluté neutre**

Dans le cas d'un soluté neutre à faible concentration, l'équation (38) peut être réduite en négligeant tous les termes liés à la charge du soluté :

$$j_s = -K_d D_\infty \frac{dc(x)}{dx} + K_c c(x) V \quad (38)$$

$$j_s = C_p V \quad (39)$$

où V (m.s⁻¹) est la vitesse de la solution dans le pore (décrite généralement par l'équation de Hagen-Poiseuille).

Les équations (38) et (39) permettent d'exprimer le gradient de concentration du soluté dans le pore de la membrane :

$$\frac{dc(x)}{dx} = \frac{V}{K_d D_\infty} (K_c c(x) - C_p) \quad (40)$$

Cette dernière équation est une équation différentielle du premier ordre avec comme condition à la limite l'égalité du potentiel électrochimique aux deux interfaces solution-surface membranaire ($\mu_s = \mu_p$). Ceci se traduit par des relations directes entre les concentrations aux deux interfaces membrane – solution pour les seuls effets stériques :

$$c(x = 0) = \Phi C_s \text{ et } c(x = \Delta x) = \Phi C_p \quad (41)$$

où Φ est le coefficient de partage aux interfaces.

Pour les solutions diluées ($\gamma_s \cong \gamma_p \cong 1$), l'intégration de l'équation (40) avec la condition à la limite (41) permet d'écrire le rapport entre la concentration en soluté des solutions rétentat (C_m) et perméat (C_p) :

$$\frac{C_p}{C_m} = \frac{K_c \Phi \exp(Pe)}{K_c \Phi - 1 + \exp(Pe)} \quad (42)$$

où Pe est le nombre de Péclet du soluté neutre dans la solution à l'intérieur de la membrane, défini par la relation suivante :

$$Pe = \frac{K_c \Delta x V}{K_d D_{\infty}} \quad (43)$$

Le taux de rétention intrinsèque peut être exprimé en substituant le rapport $\frac{C_p}{C_m}$ de l'équation (42) dans l'expression R_{int} de la relation (18) :

$$R_{int} = 1 - \frac{K_c \Phi}{1 - [1 - K_c \Phi] \exp(-Pe)} \quad (44)$$

En utilisant l'équation de Hagen-Poiseuille, il est possible d'exprimer le nombre de Peclet du transfert d'un soluté neutre à travers la membrane en fonction du rayon de pore et de la pression transmembranaire :

$$Pe = \frac{K_c r_p^2 \Delta P}{8 K_d D_{\infty} \mu} \quad (45)$$

Les relations (44) et (45) ont été utilisées par de nombreux auteurs, pour déterminer le rayon de pore moyen des membranes au moyen de l'étude de la rétention d'un soluté neutre (glucose, glycérol, vitamine B12, ...) [97][108][31]. Nous présenterons ultérieurement cette méthode de caractérisation de la taille de pore moyenne des membranes.

5.4 Caractérisation de la porosité des membranes d'ultra et de nanofiltration

5.4.1 Caractérisation par des méthodes directes

La caractérisation des propriétés texturales (porosité notamment) des couches actives des membranes peut être réalisée par différentes techniques directes ou indirectes. Concernant les techniques directes, la manométrie d'adsorption à l'azote est fréquemment utilisée pour la détermination de la surface spécifique, des volumes poreux et microporeux et de la distribution en taille de pores des couches actives de membranes minérales [109].

Le choix de la méthode de caractérisation texturale des matériaux poreux est aussi lié à l'ordre de grandeur de la taille des pores. Selon l'IUPAC ¹⁰, les matériaux poreux peuvent être classés dans trois groupes selon leur taille de pore (tableau 6).

¹⁰IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

Tableau 6 : Classification des matériaux poreux selon la taille des pores

Taille de pore (diamètre, d en nm)	Classe de matériaux	Sous-groupe	Technique de caractérisation adaptée
$d < 2$	Micropores	Ultra-micropores ($d < 0,7$ nm)	Manométrie d'adsorption gazeuse
$2 < d < 50$	Mésopores	-	
$d > 50$	Macropores	-	Porométrie Hg

L'analyse des propriétés texturales par la technique d'adsorption d'azote est basée sur la détermination de l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote d'un échantillon. Dans cette technique, le volume de gaz adsorbé par gramme de l'échantillon (V_{ads}) est représenté en fonction de la pression relative d'azote (P/P_0 , où P est la pression d'équilibre d'azote et P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K) ; ce volume est rapporté aux conditions standards de température et de pression (cm^3/g STP ¹¹).

Les isothermes d'adsorption et de désorption permettent d'extraire un certain nombre d'informations. Leur allure renseigne sur la classe de porosité des matériaux (microporeux, mésoporeux, macroporeux ou non poreux). De plus, les formes des hystérèses sont caractéristiques des différents phénomènes de physisorption qui existent entre l'adsorbat (le diazote adsorbé) et l'adsorbant (le matériau poreux). Selon l'IUPAC [110] [111], les isothermes sont réparties selon six types principaux représentés sur la figure 18.

L'interprétation de ces isothermes d'adsorption / désorption est décrite ci-après :

- *L'isotherme de type I* est caractéristique de l'adsorption de gaz dans les matériaux *microporeux* tels que les zéolithes et traduit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant. L'allure de la courbe reflète une adsorption en monocouche, la saturation étant atteinte lorsque celle-ci est remplie. Plus les micropores sont petits, plus ce domaine est réduit. Le plateau quasiment horizontal indique de plus une très faible surface externe et l'absence de boucle d'hystérèse révèle un phénomène d'adsorption totalement réversible. Des isothermes de type I ont été principalement rencontrées au cours de ce travail.
- *L'isotherme de type II* est caractéristique d'une adsorption en multicouches sur une surface ouverte, comme c'est le cas des matériaux macroporeux ou non poreux.

¹¹STP : conditions Standards de Température et de Pression

- L'isotherme de type III est rarement rencontrée et sa courbure convexe traduit des interactions faibles entre adsorbat et adsorbant (cas de l'adsorption d'azote sur du polyéthylène).
- L'isotherme de type IV est caractéristique de matériaux *mésoporeux* présentant de fortes interactions avec l'adsorbat et s'accompagne d'une boucle d'hystérèse en désorption traduisant un phénomène de condensation capillaire. En effet, la barrière énergétique plus importante en désorption qu'en adsorption s'explique par la condensation de l'adsorbat dans les mésopores ou encore par la présence de pores en forme de bouteille.
- L'isotherme de type V caractérise la présence de *mésopores* mais avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant. Ce type d'isotherme n'est que rarement rencontré.
- L'isotherme de type VI, ou isotherme à marches, est due à un phénomène d'adsorption en couches successives sur des surfaces *non poreuses* très homogènes. La hauteur de la marche est liée à la capacité d'adsorption de la monocouche et son allure dépend fortement du système adsorbat-adsorbant et de la température d'analyse.

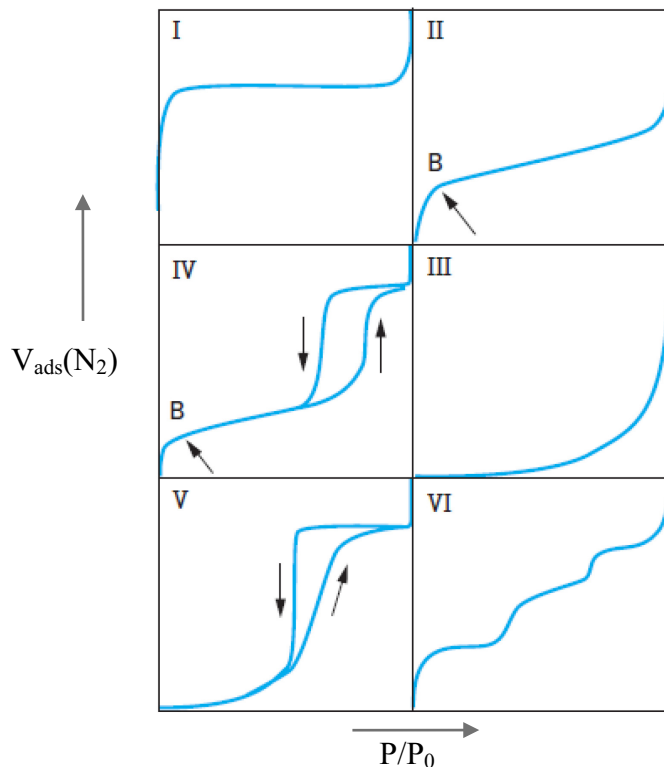


Figure 18 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [111]

Cependant une isotherme d'adsorption obtenue pour un matériau quelconque peut parfois correspondre à deux ou plusieurs isothermes classiques relevant ainsi de la complexité de la texture de certains matériaux poreux.

La détermination quantitative des informations liées à la texture des matériaux poreux est possible grâce à un panel varié de méthodes rencontrées dans la littérature [109] [112][113][114][115] . Le choix d'une théorie dépendra du type de pores ainsi que du type d'information recherchée.

Les méthodes les plus utilisées pour la détermination des propriétés structurales des matériaux poreux (micro-méso) sont les suivantes [116] :

- BET : pour la mesure de la surface spécifique (m^2/g),
- BJH : pour la détermination des volumes mésoporeux (cm^3/g) et rayon de pores (nm),
- t -plot : pour la mesure de la surface spécifique (m^2/g) et des volumes poreux (micro et méso) (cm^3/g),
- DFT : pour l'obtention des volumes poreux (micro et méso) et de la distribution en taille de pore.

La théorie associée à chacune de ces méthodes est reportée dans l'annexe A.1.

5.4.2 Méthode indirecte : filtration d'un soluté neutre

La caractérisation de la porosité des matériaux membranaires peut aussi être réalisée par des méthodes dites indirectes, basées essentiellement sur le transport d'un soluté neutre au travers d'un matériau poreux. Cette méthode nécessite une étape expérimentale qui consiste à réaliser des tests de rétention d'une solution contenant un soluté neutre. En effet, le rayon de pore moyen des membranes est évalué en minimisant un écart quadratique entre les taux de rétention obtenus expérimentalement (R_i^{exp}) et ceux estimés par calcul au moyen des formules (8) (45) et (46) découlant de l'équation de transport de Nernst-Planck (ENP) pour un soluté neutre (R_i^{sim}).

Certains auteurs ont estimé les valeurs des rayons de pore moyens des phases actives de leurs membranes d'ultra et nanofiltration par la même méthode en utilisant l'approche de Spiegel-Kedem et Katchalsky (SKK) (que nous ne présentons pas dans ce manuscrit) pour estimer le taux de rétention d'un soluté neutre (R_i^{sim})

Les résultats des estimations du rayon de pore moyen obtenus par certains auteurs dans la littérature sont reportés dans le tableau 7. Dans le cadre de l'étude des propriétés de surface des membranes céramiques (TiO_2) d'ultrafiltration, Chevereau et al. [9] ont remarqué que les estimations de la taille des pores (rayon moyen de pores) par la méthode directe (BJH, $r_p = 1,95$ nm) et les méthodes indirectes (ENP - $r_{p,ENP} = 3$ nm et SKK - $r_{p-SKK} = 1,9$ nm) peuvent être plus ou moins différentes. Pour expliquer cet écart, les auteurs se sont basés d'une part, sur le fait que les pores de la couche active de la membrane sont hydratés lors de la mise en œuvre de la filtration (méthode indirecte) alors que dans le cas de l'adsorption/désorption d'azote (méthode directe) le matériau est non hydraté. D'autre part, le rayon de pores obtenu par le modèle ENP est souvent supérieur par rapport à celui déterminé par le modèle SKK.

Tableau 7 : Rayons de pores moyens déterminés par certains auteurs par la méthode indirecte

Auteurs	Membranes (Couche active)	Rayon de Pore (nm)	méthodes	Soluté neutre (M^* en g.mol^{-1})
Bowen et al. 1998	Polyamide (CA30)	0,63	ENP	Lactose (360)
Bowen et al. 2002	Polyamide (Desal-DK)	0,5	ENP	Glucose (180) Glycerol (92)
Déon et al. 2007	Polyamide (AFC40)	0,53	ENP	Glucose (180)
Labbez et al. 2003	TiO_2	$1,73 \pm 0,21$	ENP	PEG**
Chevereau et al. 2010	TiO_2	3 / 1,95	ENP /SK	V. B12 (1355)
Chevereau et al. 2011	Na-MOR	4,2	ENP	V. B12 (1355)

* masse molaire de la molécule ** Polyéthylène glycol à plusieurs masses molaires (200-400-600-1000-1500)

5.5 Charge de surface d'une membrane – propriétés électriques

5.5.1 Origine de la charge de surface d'une membrane

La plupart des membranes, qu'elles soient organiques ou inorganiques acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Cette charge peut être due au caractère acide ou basique des groupements de surface (par exemple des membranes organiques possédant, des groupes aminés, carboxyliques ou sulfoniques) ou aux propriétés amphotères des sites de surfaces (fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes minérales) (figure 19).

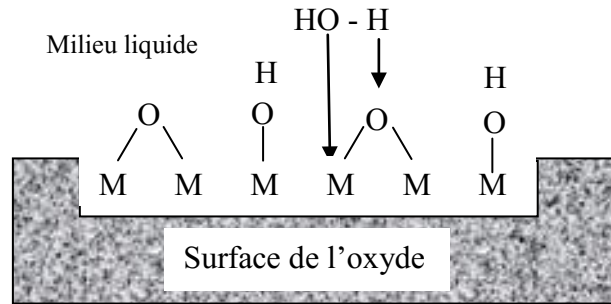


Figure 19 : Comportement de la surface d'un oxyde métallique lors de la mise en contact avec des molécules d'eau

Dans le cas où la surface des membranes est en contact avec une solution électrolytique, la charge de surface des membranes peut aussi trouver son origine lors de l'adsorption d'espèces chargées telles que des ions, des polyelectrolytes ou des surfactants ioniques présents à la surface du matériau membranaire. La charge de surface d'une membrane dépend donc de la nature chimique du matériau membranaire ainsi que de l'environnement physico-chimique dans lequel la membrane se trouve (pH et composition du milieu). La densité de charge de la membrane est généralement décrite par la densité de charge de la couche diffuse, σ_d , au sein de la double couche électrique (détaillée ultérieurement dans la sous-section 5.5.2). Selon Morão et al. [117], cette charge résulte de la charge fixe de la membrane (σ_0), et de la charge adsorbée (σ_s) (ou charge de la couche de Stern) :

$$\sigma_d + \sigma_0 + \sigma_s = 0 \quad (46)$$

La charge globale de la membrane peut résulter de trois phénomènes [118]:

- La dissociation acido-basique des sites fonctionnels hydrophiles R_1H , supposés dépendre étroitement du pH qui dans un environnement acide, est représentée par les deux équations suivantes :



où $R_1H_2^+$ représente un site protoné et R_1^- , un site déprotoné ;

- les liaisons chimiques sur les sites hydrophiles. Ce phénomène est la conséquence de la dissociation acido-basique des groupes fonctionnels hydrophiles. Il s'agit d'interactions électrostatiques pouvant apparaître entre les sites hydrophiles ionisés

R_1^- et des ions libres provenant de la dissociation d'électrolytes (cations C^{z+} par exemple) :



où $(R_1 C)^{(z-1)+}$ est un complexe physico-chimique qui traduit la fixation des cations à la surface de la membrane ;

- *l'adsorption compétitive des ions sur des sites hydrophobes non chargés RH*, traduit l'équilibre d'adsorption établi entre les ions libres M^{z_i} et les ions adsorbés RHM^{z_i} sur les sites hydrophobes RH :



où RHM^{z_i} , représente un site hydrophobe chargé et RH, un site hydrophobe non chargé.

5.5.2 La double couche électrique

La présence de charges propres à la membrane modifie la distribution des ions au voisinage de la surface de la membrane en contact avec une solution électrolytique. Cet effet est décrit par la théorie de Gouy-Chapman présentée, entre autre, par Grahame en 1947 [119] et Overbeek en 1952 [120]. D'après cette théorie, il existe à proximité de la surface de la membrane chargée, un milieu au sein duquel le potentiel électrostatique varie progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface : c'est la *double couche électronique* (DCE) (figure 20). La DCE est constituée de deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse.

La couche compacte (CC) est constituée en général de contre-ions adsorbés à la surface du matériau, le plan fictif passant par les centres de ces ions est appelé *plan d'Helmholtz Interne (PHI)*. Cette couche comporte également des contre-ions solvatés qui, sous l'influence des interactions purement électrostatiques, sont susceptibles de s'approcher plus ou moins près de la surface, ce sont des ions dits indifférents, leurs centres sont situés dans un deuxième plan fictif parallèle au PHI, appelé *plan d'Helmholtz externe (PHE)*. Ce dernier plan marque la limite entre la couche de Stern et la couche diffuse. Dans cette couche compacte le potentiel électrique est important à cause de l'accumulation des charges.

La couche diffuse (CD) est majoritairement constituée de contre-ions de la solution électrolytique qui subissent une influence électrostatique plus ou moins faible. Cette couche

est adjacente à la solution de cœur où le potentiel électrique est nul. L'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye, $\kappa^{-1}(\text{m})$:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{2F^2}{\epsilon_0 \epsilon_s RT} I \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (51)$$

où I est la force ionique de la solution électrolytique c_i .

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (52)$$

La figure 20 illustre la DCE dans une solution électrolytique en contact avec la surface du matériau et le profil du potentiel électrique, Ψ , suivant la direction radiale, r .

Ψ_o est le potentiel de surface, Ψ_β est potentiel au PHI, Ψ_d est le potentiel au PHE et ζ est le potentiel zêta.

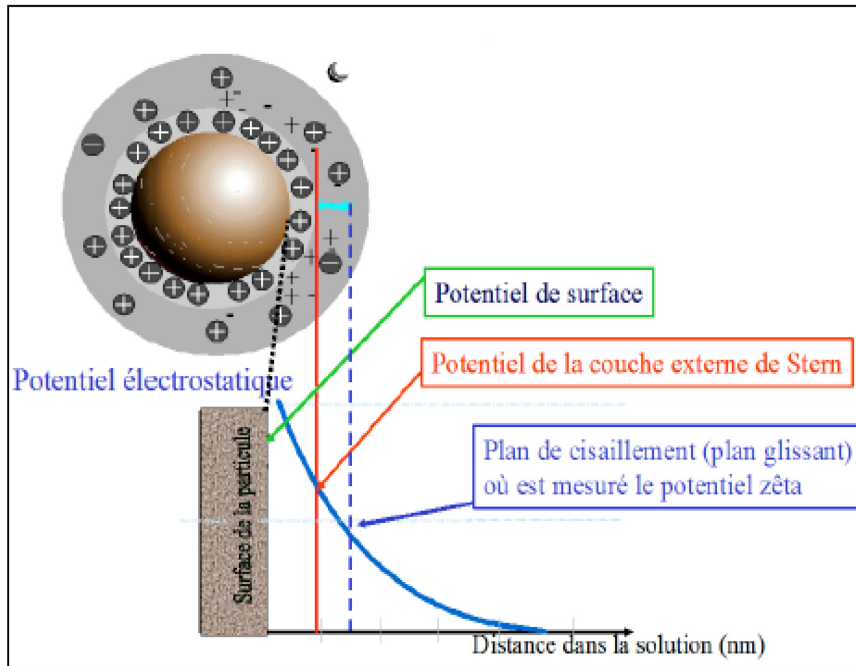


Figure 20 : Représentation de la double couche électronique et du profil de potentiel électrique : exemple d'une surface chargée négativement en contact avec une solution électrolytique.

5.5.3 Potentiel zêta

C'est un potentiel électrocinétique qui représente la charge électrique qu'une particule (ou un solide) acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en contact avec une solution. C'est le potentiel mesuré dans le plan de cisaillement hydrodynamique entre la couche compacte et la couche diffuse comme l'indique la figure 20. Le potentiel zêta d'une membrane, noté ζ (mV), peut s'annuler pour un pH dont la valeur est appelée point isoélectrique (PIE). Le PIE correspond en effet au pH pour lequel la charge nette de la surface est globalement nulle. A ce point, la répulsion électrostatique n'existe pas, le flux est au maximum et la rétention est minimale si les seuls effets électriques opèrent [121][27].

Plusieurs auteurs ont réalisé des mesures du potentiel zêta afin de déterminer de façon qualitative la charge nette de leurs membranes [122] [123]. Fievet et Szymczyk ont montré que c'est le caractère amphotère des groupements hydroxyles présents à la surface d'une membrane minérale (bicouche $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) qui induit des valeurs positives ou négatives du potentiel zêta selon la valeur du pH [17]. Toute variation de pH du rétentat implique un déplacement des équilibres acido-basiques de surface, modifiant ainsi la charge de surface de la membrane.

Le potentiel zêta d'une membrane, peut être mesuré par microélectrophorèse [125] [126], par potentiel d'écoulement [127] ou par électrosmose [128]. Les deux dernières méthodes peuvent être appliquées directement sur la membrane. La technique la plus utilisée est celle qui consiste à mesurer la mobilité électrophorétique des particules en suspension correspondant au matériau constituant la phase active (couche filtrante) de la membrane. Pour déterminer le potentiel zêta à partir de la mobilité électrophorétique de particules en suspension dans un milieu (U_e , en volt), l'approximation de Smoluchowski est utilisée :

$$\zeta = \frac{4\pi \times \mu}{\epsilon_r} U_e \quad (53)$$

Avec U_e : mobilité électrophorétique (V.m^{-1})

μ : viscosité dynamique du perméat (Pa.s^{-1})

ϵ_r : constance diélectrique du matériau (sans dimension)

L'équation (53) s'applique pour des écoulements laminaires et pour une conductivité de surface des grains négligeable devant la conductivité du fluide. Huang et Rhoads [124] ont

appliqué une correction à la valeur du potentiel zêta, de sorte à tenir compte d'un changement de température du milieu, à partir de l'équation suivante :

$$\zeta_{corr} = \zeta_{mesur \acute{e}} [1 - 0,002(T - 25)] \quad (54)$$

avec T , la température en °C.

En somme, le potentiel zêta correspond à la valeur du potentiel électrostatique au plan de cisaillement. La position de ce plan n'est cependant pas connue exactement, mais il est généralement admis que celui-ci est pratiquement confondu avec le plan de cisaillement qui sépare la couche compacte de la couche diffuse.

Chevereau et al. [84] ont mené une étude des propriétés électriques de surface de la phase active d'une membrane mordénite à partir de poudre de mordénite synthétisée lors de la préparation de membrane d'ultrafiltration. Leurs résultats montrent qu'en présence ou en l'absence de différents sels dans l'eau, la charge de surface de cette membrane est négative et le PIE de la mordénite est proche d'un pH 2. Cette étude a permis de montrer que la surface de la phase active des membranes préparées par les auteurs est amphotère, donc constituée de groupes fonctionnels acides et basiques.

5.5.4 Potentiel d'écoulement

Le potentiel d'écoulement ($\Delta\phi$) est une grandeur souvent utilisée pour la détermination du potentiel zêta de la surface d'une membrane car cette technique présente l'avantage de suivre l'évolution des propriétés électrocinétiques d'une membrane au cours du processus de filtration [129]. Le potentiel d'écoulement peut aussi être utilisé pour étudier l'influence des phénomènes de colmatage sur les propriétés de surface d'une membrane [130][131], pour contrôler l'efficacité d'un cycle de nettoyage d'une surface membranaire [132] mais aussi pour suivre le vieillissement d'un matériau membranaire au cours du temps [133]. La figure 21 illustre le mécanisme de création du potentiel d'écoulement dans le pore d'une membrane en contact avec une solution électrolytique.

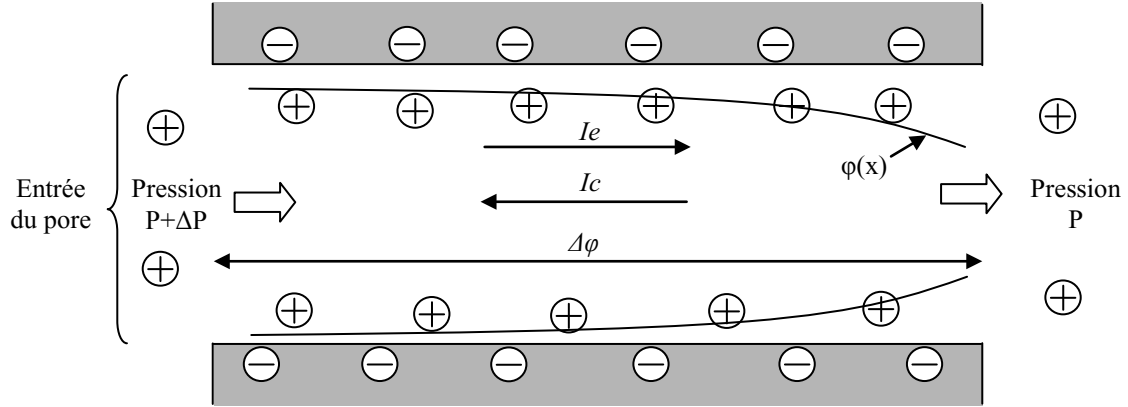


Figure 21 : Représentation du potentiel d'écoulement dans un pore d'une membrane [108]

Le potentiel d'écoulement permet de calculer le potentiel zêta à partir de l'équation (55) d'Helmholtz-Smoluchowski (Smoluchowski, 1905) :

$$\zeta = \frac{\Delta\phi}{\Delta P} \times \frac{\mu \cdot \sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (55)$$

Avec $\Delta\phi$: potentiel d'écoulement (V.m^{-1})

ΔP : pression transmembranaire (Pa)

μ : viscosité dynamique du perméat (Pa.s^{-1})

σ : conductivité électrique de la solution (S.m^{-1})

ε_0 : permittivité du vide ($8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

ε_r : constante diélectrique du milieu (sans dimension).

Dès que la solution électrolytique est en contact avec la surface du pore, un excès de charges s'installe à l'interface solide-liquide créant ainsi la double couche électronique. Lorsqu'un gradient de pression (ΔP) est exercé à travers les pores de la membrane, les charges présentes dans la couche diffuse sont entraînées avec la solution vers le compartiment basse pression, créant ainsi un courant d'écoulement I_e (figure 21). Le gradient de potentiel électrique résultant du déséquilibre de charge produit entre les extrémités du pore par la différence de pression génère un courant de conduction I_c , opposé au flux convectif de charges. Un état stationnaire se traduisant par l'égalité des courants d'écoulement et de conduction est rapidement atteint :

$$I_e + I_c = 0 \quad (56)$$

La détermination quantitative de la charge de surface de la membrane peut être réalisée via la mesure du potentiel zêta puis du potentiel d'écoulement. Limousy et al. [126] ont développé une méthode permettant de calculer la charge de surface de poudres d'oxydes métalliques. Dans un premier temps, ils ont déterminé le signe de la charge de surface par la mesure du potentiel zêta en fonction du pH. Ensuite, la charge de surface a été quantifiée par dosage en retour d'un polyélectrolytique (cationique (Polydadm¹²) ou anionique (NaPes¹³)) en excès avec un oxyde métallique. Cette même technique a été utilisée par les auteurs Chevereau et al. [134] sur la mordénite synthétisée et la charge de surface obtenue a été de -3 $\mu\text{eq.m}^{-2}$ à un pH de 6,2. La charge de surface est un paramètre nécessaire pour l'étude du transfert des solutés ioniques dans une membrane d'ultra/nanofiltration.

Plusieurs auteurs ont estimé la charge de surface de membranes en utilisant un modèle numérique de transfert, le modèle de Nernst-Planck et procédant par identification des paramètres électriques et diélectriques du modèle [135] [136] [83] [137] [31].

Nous présenterons au chapitre 2, la technique, le protocole et matériel utilisé pour déterminer le potentiel zêta dans notre étude pour une membrane mordénite échangée au cuivre en contact avec des solutions électrolytiques.

5.6 Propriétés diélectriques et interactions solution (solvant et solutés)/surface membranaire

L'origine des effets diélectriques rencontrés dans les membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration (bas seuil de coupure) résultent du confinement, de la nature de la solution et de la nature de la surface de la membrane [138]. Pour étudier les propriétés diélectriques il faut prendre en compte trois type d'interactions : interactions solvant / matériau, solvant / soluté et soluté / matériau.

5.6.1 Confinement dans les pores des membranes

Le confinement est un phénomène souvent rencontré en nanofiltration où les dimensions des pores sont très faibles. Il peut être expliqué par la physisorption et la chimisorption des molécules d'un solvant polaire tel que l'eau à la surface de pores des membranes à travers des liaisons hydrogènes due à la présence des groupements hydroxyles (-

¹² Polydiallyldimethylammonium Chloride

¹³ Sodium polyethylene Sulfate

OH) [139] [9] [140]. Les molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau dans les pores sont mobiles et limitent ainsi la possibilité de déplacement des solutés. De même leurs orientations diminuent la liberté de mouvement des molécules adjacentes.

5.6.2 Caractérisation des interactions surface – solvant

5.6.2.1 Définition de la tension interfaciale

On peut définir l'interface entre deux corps de phases différentes, comme étant la région de l'espace où les propriétés physiques varient continûment d'une phase à l'autre.

A température et volume constants, un accroissement réversible de l'aire de l'interface d'une quantité infinitésimale, dA , nécessite un travail, δW_{ext} , proportionnel à dA tel que [141] :

$$\delta W_{ext} = \gamma_{ab} dA \quad (57)$$

où γ_{ab} représente la tension interfaciale entre les phases a et b. Cette grandeur est positive, et s'exprime en $N.m^{-1}$ ou en $J.m^{-2}$.

La tension interfaciale pour la plupart des liquides est comprise entre 15 et 30 $mN.m^{-1}$ alors que celle de l'eau est de 72,8 $mN.m^{-1}$ (à 20 °C) [141].

Lorsqu'un liquide (L) est directement en contact avec une surface solide (S) la tension interfaciale peut être appelée tension de surface notée γ_{SL} .

5.6.2.2 Equation de Young

Le concept de tension de surface entre un liquide et un solide a été introduit par Thomas Young en 1805. L'équation qui porte son nom, traduit l'équilibre (figure 23) d'une goutte de liquide (L) déposée sur la surface plane d'un solide (S) et faisant un angle θ :

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (58)$$

où γ_L et γ_S sont respectivement les tensions interfaciales du liquide et du solide, γ_{SL} la tension de surface solide - liquide.

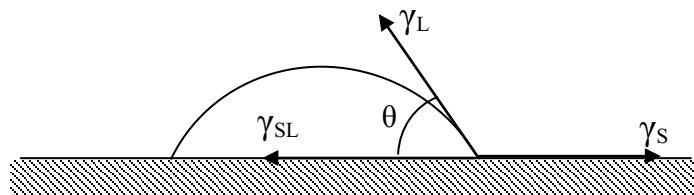


Figure 22 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte de liquide à la surface d'un solide et des tensions superficielles

5.6.3 Interactions solvant/membrane de type apolaire (Théorie de Lifshitz)

Le phénomène à l'interface solide – liquide a été présenté par Van Oss [142] comme une contribution des interactions apolaires et polaires aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique. L'auteur a exprimé les interactions apolaires comme des combinaisons de forces de van der Waals (London – Debye - Keesom).

La théorie des interactions de Lifschitz – van der Waals à l'état condensé [143] a permis de clarifier la nature des interactions solide - liquide. Ces forces, de type Lifschitz – van der Waals (LW) peuvent apparaître au sein d'un liquide polaire et occasionner la répulsion entre les molécules du solvant et la surface.

5.6.4 Interactions solvant/membrane de type polaire

La surface de certains matériaux utilisés comme phase active de membranes, (notamment les zéolithes) est constituée de sites acides. Les auteurs Martinez et al. [39] ont caractérisé les sites acides des matériaux poreux de type Al-SBA-3 avec différents rapports molaire Si/Al. Cette étude a montré que le nombre de sites acides augmente lorsque le rapport Si/Al diminue.

On retrouve dans les zéolithes les groupements hydroxyles (-OH) pontant entre les atomes de Si et Al (-Si-OH-Al-) ou qui sont terminaux sur des atomes Al (-Al-OH) : les plus acides étant ceux qui pontent. Les groupements silanols (-Si-OH) sont aussi des groupements -OH mais pas assez acides et ne sont pas considérés comme des sites de Brönsted. Dans leur étude sur l'acidité d'une mordenite protonique, Katada et al. ont montré que l'acidité de Brönsted diminue avec la désalumination contrairement à l'acidité de Lewis [144]. Par ailleurs, les sites acides de Lewis sont constitués :

- d'atomes d'aluminium tri-coordinés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Brönsted par le biais de traitements post-synthèse (la calcination ou l'échange d'ions),
- des cations compensateurs échangeables,
- des oxydes d'aluminium (AlO^{2+} ou $\text{Al}_x\text{O}_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou désilication et qui sont accepteurs d'électrons [145] [146].

Les sites acido-basiques de Lewis sur le réseau des phases actives des membranes zéolithes peuvent avoir des interactions avec le solvant polaire notamment l'eau. Ces interactions sont dues aux propriétés d'acceptabilité ou de donnabilité de doublets électroniques des sites acides ou basiques de Lewis respectivement.

Les auteurs Wu et al 1995 ont présenté la contribution des interactions acide-base de Lewis entre un solvant polaire et des entités solides (aux propriétés acido-basiques) comme une grandeur qui dépend de deux paramètres différents, l'un désignant la propriété d'acceptabilité d'électrons (γ^+) et l'autre correspondant à la propriété de donneur d'électrons (γ^-) [147]. Ainsi, les expressions des composantes polaires de la tension de surface d'un matériau solide d'une part, disposant des sites de Lewis, en contact avec un solvant polaire, et d'un liquide d'autre part peuvent s'écrire par les deux équations suivantes [142] :

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (59)$$

$$\gamma_L^{AB} = 2\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} \quad (60)$$

5.6.5 Equation de Young - Dupré

Un matériau solide (S) en contact avec un solvant polaire (L) a une tension de surface γ qui peut être considérée comme la somme d'une contribution apolaire (composante de Lifschitz – van der Waals, "LW") et de contributions polaires (composante acide-base de Lewis, "AB") [142] :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (61)$$

La tension interfaciale entre ces deux corps peut s'exprimer en tenant compte des contributions apolaires par :

$$\gamma_{SL} = \left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (62)$$

L'énergie d'interaction qui est la capacité de répulsion ou d'attraction entre ces deux entité en contact, est alors :

$$\Delta G_{SL} = -A_L(1 + \cos\theta)\gamma_L \quad (63)$$

En combinant cette dernière équation avec l'équation de Young (58), on obtient l'expression suivante :

$$\Delta G_{SL} = A_L(\gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L) \quad (64)$$

La substitution de γ_{SL} (de la relation 62) dans l'équation (64) et en prenant en compte les équations (59), (60) et (61), on obtient l'expression de l'énergie d'interaction en fonction des composantes polaires et apolaires de la tension superficielle entre la surface solide et le liquide :

$$\Delta G_{SL} = -2A_L \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (65)$$

où A_L est l'aire de contact du liquide et du substrat solide.

La combinaison des équations (63) et (65), permet d'exprimer l'équation de Young-Dupré sous une forme intégrant la mesure de l'angle de contact (θ) et la tension superficielle mesurée :

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (66)$$

Les mesures d'angles de contact réalisés avec trois fluides permettent d'exprimer trois fois cette équation. Connaissant les valeurs des contributions polaires de chaque liquide (littérature) il est possible de calculer les contributions relatives à la surface étudiées : γ_S^{LW} , γ_S^- , γ_S^+ [89].

6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait la synthèse des différents phénomènes intervenant dans la modification des propriétés de surface des membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure et de nanofiltration (UF/NF). Il a été question dans un premier temps, de rappeler les notions générales sur les procédés membranaires ainsi que les matériaux utilisés dans de tels procédés, afin de développer une connaissance fondamentale, particulièrement, sur les membranes minérales d'UF/NF. Un accent particulier a été mis sur les matériaux zéolithiques. De plus, les différentes méthodes de synthèse des zéolithes ont été présentées, ainsi que les traitements post-synthèses (traitement thermique et échange d'ions). En effet, l'intérêt de ces traitements post-synthèse est qu'ils confèrent à ces matériaux membranaires des propriétés particulières de surface (acido-basiques, hydrophilicité...). Ensuite, les grandeurs caractéristiques de la perméabilité des membranes d'ultra/nanofiltration ont été détaillées notamment, la perméabilité hydraulique (L_p), caractéristique essentielle, renseigne sur les

propriétés hydrodynamiques des membranes. Par contre, nous n'avons pas eu connaissance des travaux sur l'évolution des propriétés hydrodynamiques des membranes d'UF/NF. D'autre part, les phénomènes d'exclusion qui contrôlent la sélectivité des membranes d'ultra et nanofiltration ont été également discutés (effets stériques, effets électriques et effets diélectriques). Nous avons ensuite présenté l'ensemble des techniques de caractérisation de la porosité des membranes, qu'elles soient directement applicables sur les matériaux ou plutôt indirectes lorsqu'elles nécessitent l'utilisation de modèles théoriques. Enfin, les interactions dues aux propriétés diélectriques entre solvant, soluté et surface membranaire ont été discutées. Pour cela, nous avons étudié les différentes interactions (apolaires et polaires) pouvant exister entre la surface d'un matériau membranaire et un solvant polaire tel que l'eau. La théorie de Lifshitz et les équations de Young et de Young-Dupré ont été évoquées. Ces théories ont été largement utilisées en microbiologie pour interpréter les interactions attractives ou répulsives aux interfaces liquides - surface biologiques. La littérature retrouvée sur ces théories nous permettra, à travers l'estimation des angles de contact liquide-surface membranaire, d'évaluer les tensions de surfaces et l'énergie libre d'interaction avec l'eau (liquide polaire), dans le but de comprendre les modifications des propriétés hydrodynamiques subies par les membranes zéolithiques au cours de leur utilisation en filtration de solutions après leur conditionnement.

Notations

Notations latines :

- a_i : activité du constituant i (mol.m^{-3})
- A_{SL} : aire de la surface de contact entre un liquide et solide (m^2)
- A^+ : contre ion de la solution dans un pore de la membrane (sans dimension)
- B^- : co-ion de la solution dans un pore de la membrane (sans dimension)
- c_i : concentration en constituant i dans le pore (mol.m^{-3})
- $c_i(0)$: concentration à l'entrée du pore en constituant i (mol.m^{-3})
- $c_i(\Delta x)$: concentration à la sortie du pore en constituant i (mol.m^{-3})
- C_i : concentration en constituant i dans la solution (mol.m^{-3})
- $C_{i,w}$: concentration en constituant i à la surface de la membrane (mol.m^{-3})
- $C_{i,p}$: concentration en constituant i dans le perméat (mol.m^{-3})
- $C_{i,r}$: concentration en constituant i dans le rétentat (mol.m^{-3})
- d : diamètre de pores (\AA ou nm)
- Da : Dalton unité de mesure du seuil de coupure ($1\text{Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$)
- $D_{i,m}$: coefficient de diffusion moléculaire du constituant i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- $D_{i,p}$: coefficient de diffusion dans le pore du constituant i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ;
- $D_{i,\infty}$: coefficient de diffusion à dilution infinie du constituant i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- D_w^∞ : coefficient de diffusion de l'eau à dilution infinie ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- F : constante de Faraday ; 96487 C.mol^{-1}
- I : force ionique d'une solution électrolytique (mol.m^{-3})
- I_c : courant de conduction (A)
- I_e : courant d'écoulement (A)
- j_i : flux molaire du soluté i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- J_v : flux de perméation du solvant à travers la membrane ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- J_w : flux de perméation de l'eau pure à travers la membrane ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- k : coefficient de transfert dans la couche de polarisation (m.s^{-1}) ; $k = D_{i,m}/\delta$
- k_B : constante de Boltzmann ; $1,38066.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- k_p : coefficient de perméabilité de Darcy (m^2) ; $k_p = L_p.\Delta x$
- K_c : Coefficient correctif de convection (sans dimension)
- K_d : Coefficient correctif de diffusion (sans dimension)
- $K_{i,c}$: Coefficient correctif de convection du constituant i (sans dimension)

$K_{i,d}$: Coefficient correctif de diffusion du constituant i (sans dimension)
 L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ ou m)
 M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 N_{pore} : nombre de pores par unité de surface (m^{-1})
 Pe : nombre de Péclet (sans dimension)
 P : pression absolue d'équilibre d'azote (Pa)
 P^0 : pression de vapeur saturante d'azote à 77 K
 Q_A : débit d'alimentation ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 Q_P : débit de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 Q_w : débit volumique de l'eau ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 r_i : rayon du soluté i (m)
 r_p : rayon de pore (m)
 r_w : rayon de moyen de la sphère d'encombrement de la molécule d'eau (m)
 R : constante des gaz parfaits ; $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $R_{i,\text{int}}$: taux de rétention intrinsèque ou réel du constituant i (sans dimension)
 $R_{i,\text{obs}}$: taux de rétention observé du constituant i (sans dimension)
 R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})
 R_i^{exp} : taux de rétention observé expérimental (sans dimension)
 R_i^{sim} : taux de rétention observé simulé (sans dimension)
 S : surface membranaire (m^2)
 T : température absolue (K)
 U : Vitesse tangentielle moyenne d'écoulement dans la membrane ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 U_e : potentiel d'écoulement ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)
 V : vitesse convective dans le pore ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 $V_{M,w}$: volume molaire de l'eau (L)
 V_i : volume d'une solution électrolytique contenant le constituant i (m^3)
 $W_{i,\text{born}}$: Energie calculée selon la théorie de Born (J)
 X^- : charge fixe de la membrane ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
 x : distance axiale dans le pore (m) ou axe d'un repère
 y : distance axiale dans le pore (m) ou axe d'un repère
 Z_A : valence du contre ion A^+ (sans dimension)
 Z_B : valence du co-ion B^- (sans dimension)
 z_i : valence de l'ion i (sans dimension)

Notations grecques :

- $\gamma_{i,s}$: coefficient d'activité du constituant i dans la solution libre (sans dimension)
- $\gamma_{i,p}$: coefficient d'activité du constituant i dans les pores (sans dimension)
- γ : tension de surface dans l'air ou le vide (N.m^{-1})
- γ_L : tension de surface d'un liquide en contact avec un solide dans l'air ou le vide (N.m^{-1})
- γ_S : tension de surface d'un solide en contact avec un liquide dans l'air ou le vide (N.m^{-1})
- γ_{SL} : tension à l'interface solide-liquide en contact (N.m^{-1})
- γ^{LW} : composante apolaire de la tension de surface – interactions du type Lifshitz van der Waals (N.m^{-1})
- γ^{AB} : composante polaire de la tension de surface – interactions du type acide-base de Lewis (N.m^{-1})
- γ^+ : contribution électron-receveur de la composante polaire de la tension de surface (N.m^{-1})
- γ^- : contribution électron-donneur de la composante polaire de la tension de surface (N.m^{-1})
- δ_{CLP} : épaisseur de la couche limite de polarisation (m)
- δ_{CLH} : épaisseur de la couche limite hydraulique (m)
- ΔP : pression transmembranaire ou PTM (Pa)
- ΔP_e : différence de pression effective (Pa)
- $\Delta \pi$: différence de pression osmotique ou contre-pression osmotique (Pa)
- $\Delta \Psi_D$: différence de potentiel de Donnan (V)
- ΔW_i : Barrière d'énergie d'interaction due aux effets diélectriques (J)
- $\Delta W_{i,Born}$: Barrière d'énergie de solvation (J)
- Δx : épaisseur de la couche active de membrane (m)
- $\Delta \phi$: potentiel électrique transmembranaire (V)
- ΔG_{SL} : énergie libre d'interaction entre un liquide et un solide en contact (J)
- ε : porosité de la membrane (sans dimension)
- ε_0 : permittivité du vide ; $8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
- ε_b : constante diélectrique de la surface du pore (sans dimension)
- ε_p : constante diélectrique de la surface du pore (sans dimension)
- ε_r : permittivité relative (sans dimension)
- ζ : potentiel zêta (mV)
- κ^{-1} : longueur de Debye (m)
- λ : rapport du rayon de soluté au rayon de pore ; $\lambda = r_s/r_p$ (sans dimension)

λ_w : rapport du rayon moyen de la sphère d'encombrement de la molécule d'eau au rayon de pore ; $\lambda = r_w/r_p$ (sans dimension)

μ_i^* : potentiel électrochimique généralisé du constituant i (J.mol^{-1})

μ_i : potentiel électrochimique du constituant i (J.mol^{-1})

μ_i^0 : potentiel chimique standard du constituant i (J.mol^{-1})

μ : viscosité dynamique (Pa.s)

σ : conductivité électrique (S.m^{-1})

σ_0 : charge fixe de la membrane (C.m^{-1})

σ_s : charge de Stern ou adsorbée de la membrane (C.m^{-1})

σ_0 : charge diffuse de la membrane (C.m^{-1})

θ : angle de contact entre une liquide et un solide ($^\circ$)

τ : tortuosité de la membrane (sans dimension)

ϕ_i : coefficient de partage stérique du soluté et du constituant i (sans dimension)

Ψ : potentiel électrique total dans le pore (V)

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Procédés membranaires classés selon la nature de la force motrice.....</i>	<i>25</i>
<i>Tableau 2 : Procédés membranaires classés selon la taille des pores</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 3 : Propriétés structurales de la mordenite (IZA).....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 4 : Propriétés structurales de la ZSM-5 (IZA)</i>	<i>44</i>
<i>Tableau 5 : Perméabilités hydrauliques de membranes déterminées par certains auteurs</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 6 : Classification des matériaux poreux selon la taille des pores.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 7 : Rayons de pores moyens déterminés par certains auteurs par la méthode indirecte.....</i>	<i>71</i>

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de principe de la filtration membranaire	25
Figure 2 : Courbe de tamisage pour la détermination du seuil de coupure d'une membrane	27
Figure 3 : Schéma récapitulatif des procédés baromembranaires en fonction de la taille des espèces retenues	29
Figure 4 : filtration frontale : (a) schéma de principe (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt	30
Figure 5 : La filtration tangentielle : (a) schéma de principe (b) courbes d'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.....	31
Figure 6 : (a) Membrane symétrique poreuse (b) Membrane symétrique dense.....	32
Figure 7 : Membrane asymétrique.....	32
Figure 8 : Image MEB de la coupe transversale d'une membrane composite	33
Figure 9 : Photographie d'une mordenite naturelle (Stevenson, Washington, USA).....	41
Figure 10 : Cristal de la mordenite suivant l'axe [001]	42
Figure 11 : Ouvertures des pores de la mordenite suivant l'axe [001]	42
Figure 12 : Structure de la maille de la zéolithe ZSM-5 donnant la position relative des canaux	43
Figure 13 : Canaux de la ZSM-5 (a) sinusoïdal selon l'axe [100] (pores elliptiques) (b) rectiligne selon l'axe [010] (pores quasi-circulaires)	43
Figure 14 : Modélisation de la couche active d'une membrane permsélective d'épaisseur moyenne	53
Figure 15 : Polarisation de la concentration à la surface de la membrane.....	58
Figure 16 : Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique.....	61
Figure 17 : Etablissement du potentiel de Donnan $\Delta\Psi_D$	63
Figure 18 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC.....	69
Figure 19 : Comportement de la surface d'un oxyde métallique lors de la mise en contact avec des molécules d'eau	72
Figure 20 : Représentation de la DCE (a) et du profil de potentiel électrique (b).....	74
Figure 21 : Représentation du potentiel d'écoulement dans un pore d'une membrane	77
Figure 22 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte de liquide à la surface d'un solide et des tensions superficielles.....	79

Références bibliographiques

- [1] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed. 1996. Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [2] H. Strathmann, *Introduction to Membrane Science and Technology*, 1 edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [3] P. Aimar, P. Bacchin, et A. Maurel, « Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théorique: Mécanisme de transfert », *Technologie de l'eau J 2* 789. p. 1-21, 10-févr-2010.
- [4] P. Aimar, « Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en œuvre et performances », *Tech. Ing. Technol. Eau*, vol. 2, n° W4110, 2006.
- [5] P. Aptel, P. Moulin, et F. Quemeneur, *Micro et ultrafiltration : conduite et essais pilotes. Traitements des eaux et effluents - Les cahiers du CFM n°2*. France: Club Français des membranes, 2002.
- [6] W. Li, W. Xing, et N. Xu, « Modeling of relationship between water permeability and microstructure parameters of ceramic membranes », *Desalination*, vol. 192, n° 1-3, p. 340-345, mai 2006.
- [7] Y. Lanteri, « Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques », Franche-Comté, France, 2009.
- [8] L. Limousy, P. Dutournié, et E. Chevereau-Landais, « Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: Physico-chemical aspects », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, p. 133-136, févr. 2013.
- [9] E. Chevereau, N. Zouaoui, L. Limousy, P. Dutournié, S. Déon, et P. Bourseau, « Surface properties of ceramic ultrafiltration TiO₂ membranes: Effects of surface equilibriums on salt retention », *Desalination*, vol. 255, n° 1-3, p. 1-8, mai 2010.
- [10] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, et N. Hilal, « Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy », *J. Membr. Sci.*, vol. 126, n° 1, p. 91-105, avr. 1997.
- [11] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, et P. Bourseau, « Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: Numerical identification of electric and dielectric contributions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 69, n° 3, p. 225-233, oct. 2009.
- [12] Y. Lanteri, P. Fievet, et A. Szymczyk, « Evaluation of the steric, electric, and dielectric exclusion model on the basis of salt rejection rate and membrane potential measurements », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, n° 1, p. 148-155, mars 2009.
- [13] O. Agboola, J. Maree, A. Kolesnikov, R. Mbaya, et R. Sadiku, « Theoretical performance of nanofiltration membranes for wastewater treatment », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 13, n° 1, p. 37-47, oct. 2014.
- [14] A. Szymczyk et P. Fievet, « Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model », *J. Membr. Sci.*, vol. 252, n° 1-2, p. 77-88, avr. 2005.
- [15] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, et A. Vidonne, « Effect of salts on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane », *Desalination*, vol. 240, n° 1-3, p. 94-98, mai 2009.
- [16] A. Efligenir, P. Fievet, S. Déon, et R. Salut, « Characterization of the isolated active layer of a NF membrane by electrochemical impedance spectroscopy », *J. Membr. Sci.*, vol. 477, p. 172-182, mars 2015.

- [17] P. Fievet et A. Szymczyk, « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, n° 6-7, p. 493-505, juin 2002.
- [18] J.-C. Remigy et S. Desclaux, « Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules », *Technologie de l'eau W4090*. p. 1-21, 2007.
- [19] R. W. Baker, E. L. Kusler, W. J. Koros, R. L. Riley, W. Eykamp, et H. Strahmann, *Membrane Separation System: recent developments and future directions*. New Jersey: Nyes Data Corporation, 1991.
- [20] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd éd. California: John Wiley and Sons, 2004.
- [21] P. Aptel et C. A. Buckley, « Categories of membrane operations », in *Treatment membrane progress*, New York: Mc Graw-Hill, 1996.
- [22] C. Cardot, *Génie de l'environnement: les traitements de l'eau*. Ellipses, 1999.
- [23] S. Adhikari et S. Fernando, « Hydrogen Membrane Separation Techniques », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 3, p. 875-881, 2006.
- [24] A. F. Ismail et L. I. B. David, « A review on the latest development of carbon membranes for gas separation », *J. Membr. Sci.*, vol. 193, n° 1, p. 1-18, oct. 2001.
- [25] H. Suda et K. Haraya, « Alkene/alkane permselectivities of a carbon molecular sievemembrane », *Chem. Commun.*, n° 1, p. 93-94, janv. 1997.
- [26] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, et R. Schäfer, « Zeolite membranes – state of their development and perspective », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 38, n° 1, p. 3-24, juill. 2000.
- [27] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, et M. Asaeda, « Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, n° 1-3, p. 307-314, oct. 2001.
- [28] R. Weber, H. Chmiel, et V. Mavrov, « Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes », *Desalination*, vol. 157, n° 1-3, p. 113-125, août 2003.
- [29] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, et M. Asaeda, « Effect of divalent cations on permeate volume flux through porous titania membranes », *Desalination*, vol. 147, n° 1-3, p. 213-216, sept. 2002.
- [30] C. Yacou, S. Smart, et J. C. Diniz da Costa, « Mesoporous TiO₂ based membranes for water desalination and brine processing », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, p. 166-171, juin 2015.
- [31] P. Dutournié, L. Limousy, S. Déon, et P. Bourseau, « Unsteady transport of divalent salt through a mineral membrane of ultrafiltration: Numerical estimation of physical parameters », *Desalination*, vol. 265, n° 1-3, p. 184-189, janv. 2011.
- [32] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert, et G. Tomandl, « Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22-23, p. 231-237, mars 2001.
- [33] M. Guisnet et F. R. Ribeiro, *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. France: EDP Sciences, 2006.
- [34] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, et I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and use of zeolitic microporous materials*. Hungary: DecaGen, 1998.
- [35] W. Loewenstein, « The distribution of aluminium in the tetra of silicates and aluminates », *Am. Mineral.*, vol. 39, p. 92-96, 1954.
- [36] M. P. Bernal, E. Piera, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, « Mordenite and ZSM-5 hydrophilic tubular membranes for the separation of gas phase mixtures », *Catal. Today*, vol. 56, n° 1-3, p. 221-227, févr. 2000.

- [37] E. Piera, M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, « Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 149, n° 1, p. 99-114, oct. 1998.
- [38] S. Yamazaki et K. Tsutsumi, « Adsorption characteristics of synthesized mordenite membranes », *Adsorption*, vol. 3, n° 2, p. 165-171, juin 1997.
- [39] M. L. Martínez, M. B. Gómez Costa, G. A. Monti, et O. A. Anunziata, « Synthesis, characterization and catalytic activity of AlSBA-3 mesoporous catalyst having variable silicon-to-aluminum ratios », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, n° 1-3, p. 183-190, oct. 2011.
- [40] J. Lecomte, A. Finiels, P. Geneste, et C. Moreau, « Attempt to quantify the hydrophobic character of highly dealuminated H-mordenites in hydroxymethylation of furfuryl alcohol with aqueous formaldehyde », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 140, n° 2, p. 157-163, avr. 1999.
- [41] H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, B. Lu, T. Teranishi, et T. Sano, « Direct hydrothermal synthesis and stabilization of high-silica mordenite (Si:Al = 25) using tetraethylammonium and fluoride ions », *J. Mater. Chem.*, vol. 13, n° 5, p. 1173-1179, avr. 2003.
- [42] M. Tanno, « Method for treating radioactive waste water », US4087375 A, 02-mai-1978.
- [43] R. M. Barrer, « Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties », *J. Chem. Soc. Resumed*, n° 0, p. 127-132, janv. 1948.
- [44] K. Suzuki, Kiyozumi, T. Sekine, K. Obata, Y. Shindo, et S. Shin, « Preparation and characterization of a zeolite layer », *Chemical Express*, p. 793-796, 1990.
- [45] W. M. Meir, « The Crystal structure of mordenite (ptilolite) », *Z. Für Kristallographie*, vol. 115, p. 439-450, 1961.
- [46] R. J. Argauer et G. R. Landolt, « Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same », US 3,702,886, 14-nov-1972.
- [47] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith, « Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve », *Nature*, vol. 271, n° 5645, p. 512-516, févr. 1978.
- [48] A. Tavoraro, A. Julbe, C. Guizard, A. Basile, L. Cot, et E. Drioli, « Synthesis and characterization of a mordenite membrane on an α -Al₂O₃ tubular support », *J. Mater. Chem.*, vol. 10, n° 5, p. 1131-1137, janv. 2000.
- [49] M. A. Salomón, M. Menéndez, et J. Santamaría, « Synthesis of a mordenite/ZSM-5/chabazite hydrophilic membrane on a tubular support. Application to the separation of a water-propanol mixture », *Chem. Commun.*, n° 1, p. 125-126, janv. 1998.
- [50] Y. Zhang, Z. Xu, et Q. Chen, « Synthesis of small crystal polycrystalline mordenite membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 210, n° 2, p. 361-368, déc. 2002.
- [51] P. Gorgojo, O. De la Iglesia, et J. Coronas, « Preparation and characterization of zeolite membrane », in *Inorganic Membrane: Synthesis, Characterization and applications*, Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 135-175.
- [52] Z. Wang et Y. Yan, « Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 48, n° 1-3, p. 229-238, nov. 2001.
- [53] Y. Yan, M. E. Davis, et G. R. Gavalas, « Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α -Al₂O₃ », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, n° 5, p. 1652-1661, mai 1995.

- [54] J. Dong et Y. S. Lin, « In Situ Synthesis of P-Type Zeolite Membranes on Porous α -Alumina Supports », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, n° 6, p. 2404-2409, juin 1998.
- [55] M. Arruebo, R. Mallada, et M. P. Pina, « Zeolite membrane: Synthesis, Characterisation, Important applications, and recent advances », in *Handbook of Membrane Separations-Chemical Pharmaceutical Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press., New York, 2008.
- [56] A. Gouzinis et M. Tsapatsis, « On the Preferred Orientation and Microstructural Manipulation of Molecular Sieve Films Prepared by Secondary Growth », *Chem. Mater.*, vol. 10, n° 9, p. 2497-2504, 1998.
- [57] J. Hedlund, « Control of the Preferred Orientation in MFI Films Synthesized by Seeding », *J. Porous Mater.*, vol. 7, n° 4, p. 455-464, juin 2000.
- [58] D. B. Chrisey et G. K. Hubler, Éd., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1 edition. New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [59] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, et F. Wu, « A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5 », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 10, p. 755-756, janv. 1990.
- [60] T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, et M. Matsukata, « Crystallization of ferrierite (FER) on a porous alumina support by a vapor-phase transport method », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 32, n° 1-2, p. 159-168, nov. 1999.
- [61] E. Włoch, A. Łukaszczyk, Z. Żurek, et B. Sulikowski, « Synthesis of ferrierite coatings on the FeCrAl substrate », *Catal. Today*, vol. 114, n° 2-3, p. 231-236, mai 2006.
- [62] L. Bonaccorsi et E. Proverbio, « Synthesis of thick zeolite 4A coatings on stainless steel », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 74, n° 1-3, p. 221-229, sept. 2004.
- [63] J. Sterte, S. Mintova, G. Zhang, et B. J. Schoeman, « Thin molecular sieve films on noble metal substrates », *Zeolites*, vol. 18, n° 5-6, p. 387-390, mai 1997.
- [64] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engström, B. J. Schoeman, et J. Sterte, « Growth of silicalite-1 films on gold substrates », *Microporous Mater.*, vol. 11, n° 3-4, p. 149-160, sept. 1997.
- [65] V. Valtchev, S. Mintova, et L. Konstantinov, « Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation », *Zeolites*, vol. 15, n° 8, p. 679-683, nov. 1995.
- [66] N. Lauridant, « Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite », Université de Haute Alsace, Mulhouse, France, 2012.
- [67] M. Pansini, « Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection », *Miner. Deposita*, vol. 31, n° 6, p. 563-575, sept. 1996.
- [68] A. Dyer et D. Keir, « Nuclear waste treatment by zeolites », *Zeolites*, vol. 4, n° 3, p. 215-217, juill. 1984.
- [69] P. Kaali, M. M. Pérez-Madrigal, E. Strömberg, R. E. Aune, G. Czél, et S. Karlsson, « The influence of Ag⁺, Zn⁺ and Cu⁺ exchanged zeolite on antimicrobial and long term in vitro stability of medical grade polyether polyurethane », *EXPRESS Polym. Lett.*, vol. 5, n° 12, p. 1028-1040, 2011.
- [70] A. M. P. McDonnell, D. Beving, A. Wang, W. Chen, et Y. Yan, « Hydrophilic and Antimicrobial Zeolite Coatings for Gravity-Independent Water Separation », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 336-340, févr. 2005.
- [71] S. Demirci, Z. Ustaoglu, G. A. Yilmazer, F. Sahin, et N. Baç, « Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms », *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 172, n° 3, p. 1652-1662, nov. 2013.

- [72] N. D. Zaharri, N. Othman, et Z. A. M. Ishak, « Effect of Zeolite Modification via Cationic Exchange Method on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite Composites », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, p. e394656, nov. 2013.
- [73] C. O'Neill, D. E. Beving, W. Chen, et Y. Yan, « Durability of hydrophilic and antimicrobial zeolite coatings under water immersion », *AIChE J.*, vol. 52, n° 3, p. 1157-1161, mars 2006.
- [74] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, et M. Guisnet, « Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites », *Chem. Commun.*, n° 20, p. 2290-2291, oct. 2004.
- [75] A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, « The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 270, n° 1-2, p. 32-41, févr. 2006.
- [76] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, et J. Pérez-Ramirez, « On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 69, n° 1-2, p. 29-34, avr. 2004.
- [77] V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard, et J. Patarin, « Energetics: A New Field of Applications for Hydrophobic Zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, n° 33, p. 8129-8130, août 2001.
- [78] I. Khay, T. J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, et J. Patarin, « High Pressure Intrusion–Extrusion of LiCl Aqueous Solutions in Silicalite-1 Zeolite: Influence on Energetic Performances », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 8, p. 3935-3941, févr. 2014.
- [79] Z. E. Hughes, L. A. Carrington, P. Raiteri, et J. D. Gale, « A Computational Investigation into the Suitability of Purely Siliceous Zeolites as Reverse Osmosis Membranes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 10, p. 4063-4075, mars 2011.
- [80] J. Caro, S. Höcevar, J. Kärger, et L. Riekert, « Intracrystalline self-diffusion of H₂O and CH₄ in ZSM-5 zeolites », *Zeolites*, vol. 6, n° 3, p. 213-216, mai 1986.
- [81] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, et P. Fievet, « Numerical ways to characterize the determination of nanofiltration membranes », *Int. J. Membrane Sci. Technol.*, vol. 1, p. 1-8, 2014.
- [82] R. Vacassy, J. Palmeri, C. Guizard, V. Thoraval, et L. Cot, « Performance of stabilized zirconia nanofilters under dynamic conditions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 12, n° 3, p. 243-253, déc. 1997.
- [83] P. Dutournié, L. Limousy, N. Zouaoui, H. Mahzoul, et E. Chevereau, « Facilitated transport of monovalent salt mixture through ultrafiltration Na-Mordenite membrane: Numerical investigations of electric and dielectric contributions », *Desalination*, vol. 280, n° 1-3, p. 397-402, oct. 2011.
- [84] E. Chevereau, L. Limousy, et P. Dutournie, « Use of Mordenite Surface Acidity Properties for the Selective Separation of Halide Salts: Modification of Dielectric Effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 7, p. 4003-4010, avr. 2011.
- [85] A. Garofalo, L. Donato, E. Drioli, A. Criscuoli, M. C. Carnevale, O. Alharbi, S. A. Aljlil, et C. Algieri, « Supported MFI zeolite membranes by cross flow filtration for water treatment », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 137, p. 28-35, nov. 2014.
- [86] R. L. Goldsmith, « Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 10, n° 1, p. 113-120, févr. 1971.
- [87] J. G. Wijmans, S. Nakao, J. W. A. Van den Berg, F. R. Troelstra, et C. A. Smolders, « Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 22, p. 117-135, 1985.

- [88] W. R. Bowen et J. S. Welfoot, « Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 7, p. 1121-1137, avr. 2002.
- [89] J. Wang, Y. Mo, S. Mahendra, et E. M. V. Hoek, « Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 452, p. 415-425, févr. 2014.
- [90] J. Wang, D. S. Dlamini, A. K. Mishra, M. T. M. Pendergast, M. C. Y. Wong, B. B. Mamba, V. Freger, A. R. D. Verliefde, et E. M. V. Hoek, « A critical review of transport through osmotic membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 454, p. 516-537, mars 2014.
- [91] I. Sutzkover, D. Hasson, et R. Semiat, « Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system », *Desalination*, vol. 131, n° 1-3, p. 117-127, déc. 2000.
- [92] S. Lee, G. Amy, et J. Cho, « Applicability of Sherwood correlations for natural organic matter (NOM) transport in nanofiltration (NF) membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 240, n° 1-2, p. 49-65, sept. 2004.
- [93] S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, et P. Bourseau, « Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions », *Water Res.*, vol. 47, n° 7, p. 2260-2272, mai 2013.
- [94] A. L. Zydney, « Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems », *J. Membr. Sci.*, vol. 130, n° 1-2, p. 275-281, juill. 1997.
- [95] K. L. Gering, « Prediction of electrolyte viscosity for aqueous and non-aqueous systems: Results from a molecular model based on ion solvation and a chemical physics framework », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 15, p. 3125-3138, avr. 2006.
- [96] W. R. Bowen et A. W. Mohammad, « Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance—A General Assessment », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 76, n° 8, p. 885-893, nov. 1998.
- [97] W. R. Bowen, J. S. Welfoot, et P. M. Williams, « Linearized transport model for nanofiltration: Development and assessment », *AIChE J.*, vol. 48, n° 4, p. 760-773, avr. 2002.
- [98] J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, et H. Strathmann, « Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions », *J. Membr. Sci.*, vol. 145, n° 2, p. 199-209, juill. 1998.
- [99] J. Schaep, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, et D. Wilms, « Influence of ion size and charge in nanofiltration », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 14, n° 1-3, p. 155-162, août 1998.
- [100] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, et C. Vandecasteele, « Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration », *J. Membr. Sci.*, vol. 156, n° 1, p. 29-41, avr. 1999.
- [101] J. P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*. Paris: Masson, 1989.
- [102] S. S. Dukhin, V. Nikolai, V. N. Shilov, et V. M. Starov, « Modelling Reverse Osmosis », *Russ. Chem. Rev.*, vol. 57, n° 6, p. 572, 1988.
- [103] V. M. Starov, W. R. Bowen, et J. S. Welfoot, « Flow of Multicomponent Electrolyte Solutions through Narrow Pores of Nanofiltration Membranes », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, n° 2, p. 509-524, août 2001.
- [104] A. L. Smith, « Dispersion of Pouders in liquids », 2nd éd., vol. Cap 3, London, 1973.

- [105] S. Bandini et D. Vezzani, « Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, n° 15, p. 3303-3326, août 2003.
- [106] L. Dresner, « Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions », *Desalination*, vol. 10, n° 1, p. 27-46, févr. 1972.
- [107] T. Tsuru, S. Nakao, et S. Kiruma, « Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions », *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 24, p. 511, 1991.
- [108] S. Déon, « Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration: étude expérimentale et modélisation de la sélectivité. », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2007.
- [109] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, et B. Venturelli, « Surface area and pore texture of catalysts », *Catal. Today*, vol. 41, n° 1-3, p. 207-219, mai 1998.
- [110] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemienwska, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area porosity », *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, 1985.
- [111] F. Rouquerol, L. Luciano, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Techniques de l'Ingénieur*. France, 10-mars-2003.
- [112] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, 1938.
- [113] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373-380, 1951.
- [114] J. H. de Boer, B. G. Linsen, et T. J. Osinga, « Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve », *J. Catal.*, vol. 4, n° 6, p. 643-648, déc. 1965.
- [115] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, et N. Quirke, « A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements », *Carbon*, vol. 27, n° 6, p. 853-861, 1989.
- [116] P. Forzati, E. Tronconi, et L. Lietti, *Temperature Programmed Desorption Technique in Catalyst Technology*. 1988.
- [117] A. I. C. Morão, A. M. B. Alves, et M. D. Afonso, « Concentration of clavulanic acid broths: Influence of the membrane surface charge density on NF operation », *J. Membr. Sci.*, vol. 281, n° 1-2, p. 417-428, sept. 2006.
- [118] L. Bruni et S. Bandini, « The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 308, n° 1-2, p. 136-151, févr. 2008.
- [119] D. C. Grahame, « The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. », *Chem. Rev.*, vol. 41, n° 3, p. 441-501, déc. 1947.
- [120] J. T. G. Overbeek, « Electrochemistry of Double Layer », in *Colloid Science*, Amsterdam: Elsevier, 1952, p. 115-190.
- [121] D. Lucas, M. Rabiller-Baudry, F. Michel, et B. Chaufer, « Role of the physico-chemical environment on ultrafiltration of lysozyme with modified inorganic membrane », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 136, n° 1-2, p. 109-122, avr. 1998.
- [122] M. R. Teixeira, M. J. Rosa, et M. Nyström, « The role of membrane charge on nanofiltration performance », *J. Membr. Sci.*, vol. 265, n° 1-2, p. 160-166, nov. 2005.

- [123] A. Al-Amoudi, P. Williams, S. Mandale, et R. W. Lovitt, « Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, n° 2, p. 234-240, avr. 2007.
- [124] C. P. Huang et E. A. Rhoads, « Adsorption of Zn(II) onto hydrous aluminosilicates », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 131, n° 2, p. 289-306, sept. 1989.
- [125] L. Millesime, J. Dulieu, et B. Chaufer, « Protein retention with modified and unmodified inorganic ultrafiltration membranes: model of ionic strength controlled retention », *J. Membr. Sci.*, vol. 108, n° 1-2, p. 143-159, déc. 1995.
- [126] L. Limousy, H. Mahzoul, L. Hamon, et B. Siffert, « Determination by zetametry and 'streaming induced potential' measurements of the amounts of catalytic precursors necessary to saturate a support », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 181, n° 1-3, p. 91-97, juin 2001.
- [127] T. Moritz, S. Benfer, P. Árki, et G. Tomandl, « Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 25, n° 1-3, p. 501-508, oct. 2001.
- [128] M. Mullet, P. Fievet, J. C. Reggiani, et J. Pagetti, « Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta-potential and surface charge density », *J. Membr. Sci.*, vol. 123, n° 2, p. 255-265, janv. 1997.
- [129] K. C. Thomas, V. Ramachandhran, et B. M. Mishra, « Electrochemical and electrokinetic characterization of cellulose acetate polymeric membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 34, n° 7, p. 2527-2536, 1987.
- [130] M. Nyström, A. Pihlajamäki, et N. Ehsani, « Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements », *J. Membr. Sci.*, vol. 87, n° 3, p. 245-256, mars 1994.
- [131] M. Nyström, L. Kaipia, et S. Luque, « Fouling and retention of nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 98, n° 3, p. 249-262, janv. 1995.
- [132] M. Pontié, X. Chasseray, D. Lemordant, et J. M. Lainé, « The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments », *J. Membr. Sci.*, vol. 129, n° 1, p. 125-133, juin 1997.
- [133] M. Pontié, « Effect of aging on UF membranes by a streaming potential (SP) method », *J. Membr. Sci.*, vol. 154, n° 2, p. 213-220, mars 1999.
- [134] É. Chevereau, L. Limousy, P. Dutournié, et P. Bourseau, « Réalisation et modification des propriétés de sélectivité d'une membrane minérale d'ultrafiltration : étude de la rétention de solutions salines », *Rev. Sci. Eau*, vol. 25, n° 1, p. 21, 2012.
- [135] W. R. Bowen, J. S. Welfoot, et P. M. Williams, « Linearized transport model for nanofiltration: Development and assessment », *AIChE J.*, vol. 48, n° 4, p. 760-773, avr. 2002.
- [136] S. Déon, P. Dutournié, et P. Bourseau, « Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer », *AIChE J.*, vol. 53, n° 8, p. 1952-1969, août 2007.
- [137] P. Dutournié, L. Limousy, W. Blel, S. Déon, et P. Fievet, « Understanding of Ion Transport in a Na-Mordenite Membrane: Use of Numerical Modeling To Estimate Surface-Solute Interactions in the Pore », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 19, p. 8221-8227, mai 2014.
- [138] A. E. Yaroshchuk, « Dielectric exclusion of ions from membranes », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 85, n° 2-3, p. 193-230, mars 2000.
- [139] T. Demuth, L. Benco, J. Hafner, et H. Toulhoat, « Adsorption of water in mordenite—An ab initio study », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 84, n° 1, p. 110-116, janv. 2001.

- [140] A. Ignatchenko, D. G. Nealon, R. Dushane, et K. Humphries, « Interaction of water with titania and zirconia surfaces », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 256, n° 1-2, p. 57-74, août 2006.
- [141] C. A. Miller et P. Neogi, Éd., *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*, 2 édition. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [142] C. J. van Oss, « Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 54, n° 1, p. 2-9, janv. 2007.
- [143] E. M. Lifshitz, « The Theory of molecular attractive Forces between Solids », *Sov. Phys. JETP*, vol. 2, n° 1, p. 73-83, janv. 1956.
- [144] N. Katada, T. Takeguchi, T. Suzuki, T. Fukushima, K. Inagaki, S. Tokunaga, H. Shimada, K. Sato, Y. Oumi, T. Sano, K. Segawa, K. Nakai, H. Shoji, P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Masuda, K. Domen, E. Yoda, J. N. Kondo, T. Okuhara, Y. Kageyama, M. Niwa, M. Ogura, M. Matsukata, E. Kikuchi, N. Okazaki, M. Takahashi, A. Tada, S. Tawada, Y. Kubota, Y. Sugi, Y. Higashio, M. Kamada, Y. Kioka, K. Yamamoto, T. Shouji, Y. Arima, Y. Okamoto, et H. Matsumoto, « Standardization of catalyst preparation using reference catalyst: ion exchange of mordenite type zeolite: 1. Remarkable dealumination accompanying ion exchange », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 283, n° 1-2, p. 63-74, avr. 2005.
- [145] M. H. W. Sonnemans, C. Den Heijer, et M. Crocker, « Studies on the acidity of mordenite and ZSM 5. 2. Loss of Brønsted acidity by dehydroxylation and dealumination », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 2, p. 440-445, 1993.
- [146] R. Szostak, « Chaptee 5: modified zeolite », in *Introduction to zeolite science and practice*, Eds, 1991, p. 793-796.
- [147] W. Wu, R. F. J. Giese, et C. J. van Oss, « Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/Acid-Base Approach To Determine Surface Tension Components », *Langmuir*, vol. 11, n° 1, p. 379-382, janv. 1995.

Chapitre II : matériels et méthodes

Sommaire du Chapitre II

1	Membranes et caractérisations	101
1.1	Membranes utilisées	101
1.1.1	Le support membranaire.....	101
1.1.2	Les membranes zéolithes	104
1.1.3	Les membranes céramiques commerciales (TiO ₂).....	109
1.1.4	Liste des membranes utilisées	109
1.2	Techniques de caractérisation de surface des membranes.....	110
1.2.1	Diffraction des rayons X	110
1.2.2	Microscopie électronique à balayage	112
1.2.3	Fluorescence des rayons X.....	113
1.2.4	Manométrie d'adsorption d'azote	114
1.2.5	Angle de contact et méthode OWRK.....	115
1.3	Caractérisation des propriétés électriques	116
1.3.1	Détermination du potentiel zêta	116
1.3.2	Détermination du potentiel d'écoulement	118
2	Dispositifs et protocoles expérimentaux de conditionnement et de filtration	120
2.1	Le pilote d'ultrafiltration/nanofiltration (UF/NF)	120
2.2	Protocoles de filtration.....	122
2.2.1	Conditionnement des membranes	122
2.2.2	Tests de filtration des solutions.....	122
3	Méthodes analytiques utilisées lors des expériences de filtration.....	125
3.1	Conductimétrie / pH-métrie.....	125
3.2	Spectroscopie d'absorption UV-visible	125
	Listes des figures et tableaux.....	127
	Références bibliographiques	128

Ce chapitre est consacré à la présentation des équipements et techniques qui ont été utilisés au cours de cette thèse. Nous commencerons, par présenter les membranes zéolithiques conditionnées en décrivant notamment les protocoles de synthèse qui ont permis leur mise en œuvre. Ensuite, les principales techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimiques (morphologiques et structurales) ainsi que la détermination des propriétés de surfaces (propriétés de mouillabilité et électriques) des couches actives des membranes seront détaillées. Pour finir, nous décrirons le dispositif et les protocoles de filtration des solutions salines et neutres. Enfin, les méthodes analytiques utilisées pour déterminer les concentrations des solutions échantillons lors des tests de filtration seront précisées.

1 Membranes et caractérisations

1.1 Membranes utilisées

Plusieurs membranes céramiques ont été utilisées au courant de cette thèse dont deux sont en TiO_2 (fournies par la société Pall Exékia), la plupart étant des membranes zéolithiques synthétisées en laboratoire (LIMATB¹ et IS2M²).

Ces membranes sont asymétriques et sont constituées d'un support qui assure la tenue mécanique et une couche active filtrante.

1.1.1 Le support membranaire

Divers types de supports en α -alumine peuvent être utilisés pour la synthèse des films ou des membranes zéolithiques supportées, dont la forme, la structure poreuse (taille de pore et porosité), et le prétraitement peuvent influencer considérablement la structure et donc la performance finale de ces objets zéolithiques. Les supports plans (plaques) et tubulaires (tubes) en α -alumine sont les géométries les plus utilisées pour le dépôt ou la formation des couches de zéolithe. Ces 2 types de supports en alumine ont été utilisés pour la synthèse des membranes de cette thèse.

- *Les plaques en α -alumine* (produit fourni par la société FINAL, Matériaux avancés, Wissembourg, France) sont utilisées pour faciliter la caractérisation de la couche active. La synthèse de films zéolithiques sur ces plaques est réalisée pour faciliter les caractérisations

¹ Laboratoire d'Imagerie des Matériaux de Bretagne

² Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

texturales, structurales et la mesure des énergies de surface. Les plaques d'alumine ont une surface de 4 cm² (2 × 2 cm) et une épaisseur de 0,2 cm.

- *Les supports tubulaires* en α -alumine (fournis par la société Pall Exekia, Bazet, France) sont utilisés pour la préparation de membranes tubulaires asymétriques utilisées pour les tests de filtration de solutions modèles. Ces tubes présentent une longueur de 25 cm, un rayon externe de 10mm, un rayon interne de 0,35 cm et une surface interne de 55 cm² (Figure 1a). Comme l'illustre la figure 1b, les supports sont constitués de trois couches macroporeuses. Une première couche (1) dont la taille des cristaux d'alumine est de l'ordre de 25 μ m (diamètre des pores \approx 5 μ m) puis d'une couche intermédiaire (2) ayant un diamètre de pores moyen de l'ordre de 0,8 μ m et d'une couche interne (3) avec des pores de diamètre moyen proche de 0,2 μ m (Figure 1b).

La structure poreuse asymétrique du support, obtenue par superposition de 3 couches d'alumine de diamètres de pores de plus en plus petits, assure à la fois une bonne perméabilité hydraulique et une bonne tenue mécanique. La dernière couche, constituée des plus petits pores, régit le mode de transport des fluides. Usuellement, le diamètre moyen des pores de la dernière couche donne son nom au type de support.

Les extrémités de ces tubes sont recouvertes d'un polymère (Mélange de résine époxy et d'un durcisseur (BUEHLER)) afin d'assurer une parfaite étanchéité entre les différents compartiments du module (1cm de chaque côté de la membrane). La longueur utile ou zone perméable de la membrane est donc de 23 cm (Figure 2).

Les synthèses de films zéolithiques ont été effectuées sur la surface intérieure des tubes en α -alumine, la surface extérieure a été recouverte par un ruban en Téflon[®] pour éviter le dépôt de cristaux de zéolithes sur cette surface. Les tubes sont disposés verticalement à l'aide d'un support en Téflon[®] contenant plusieurs emplacements pour ces derniers (Figure 3a). Plusieurs tubes peuvent ainsi être introduits dans la chemise en Téflon[®] (500 mL) des autoclaves habituellement utilisés pour la synthèse de matériaux zéolithiques sous forme de poudres (Figure 3b).

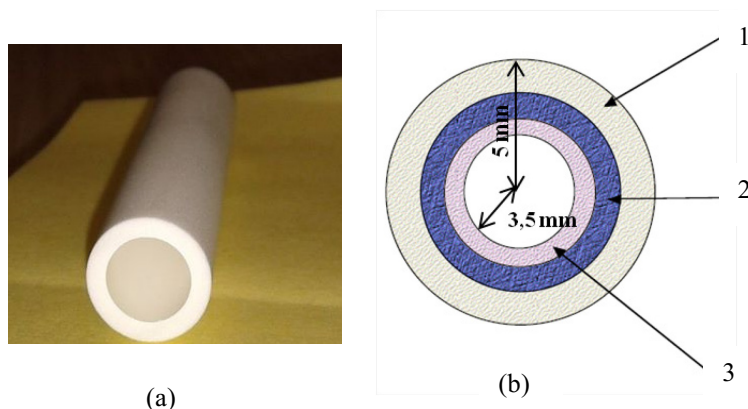


Figure 1 : (a) Supports tubulaires en α - alumine (b) coupe transversale d'un support tubulaire. 1 : couche n° 1 de diamètre de pore $\approx 5 \mu\text{m}$; 2 : couche n° 2 de diamètre de pore $\approx 0,8 \mu\text{m}$; couche n° 3 de diamètre de pore $\approx 0,2 \mu\text{m}$

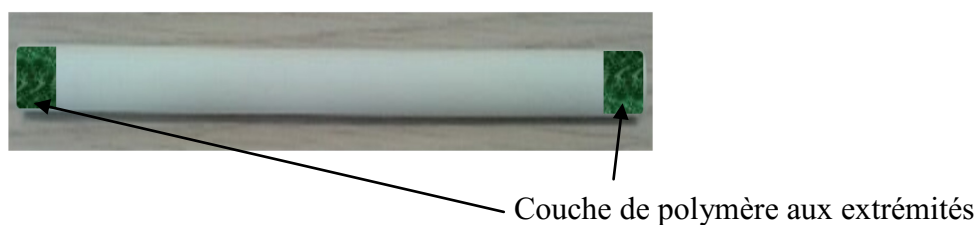


Figure 2 : Vue longitudinale d'un support tubulaire en α -alumine

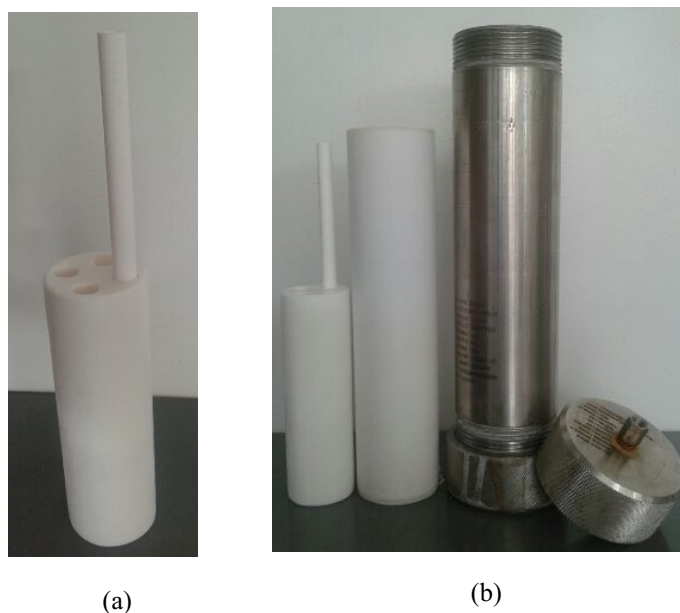


Figure 3 : (a) Tube en α -alumine disposé verticalement à l'aide d'un support en Téflon[®] conçu pour la synthèse, (b) chemise en Téflon[®] de 500 mL et autoclave en acier inoxydable utilisé pour la synthèse.

1.1.2 Les membranes zéolithes

Ce sont des membranes dont la couche active est assurée par un dépôt de cristaux de mordenite ou de ZSM-5 synthétisé sur un support en alumine.

1.1.2.1 Protocole de synthèse de la mordenite (zéolithe de type MOR)

La synthèse de la mordenite utilisée comme phase active des membranes a été réalisée par la méthode hydrothermale ex-situ, ce protocole opératoire est défini par Hincapie et al. [1]. La mordenite est obtenue à partir d'un gel de composition molaire $6\text{Na}_2\text{O} : 30\text{SiO}_2 : 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 : 780\text{H}_2\text{O}$. Nous présenterons les réactifs utilisés ainsi que les différentes étapes de cette synthèse.

- **Les réactifs de la synthèse**

Le choix des réactifs a été orienté par des critères dont les principaux sont : leur pureté, la taille des grains de poudre et leur facilité d'utilisation. Le tableau 1 présente les réactifs utilisés lors de la synthèse de la zéolithe de type mordenite sodique.

Tableau 1 : Réactifs utilisés pour la synthèse de la mordenite sodique

Réactifs	Etat physique	Fournisseur	Pureté (%)	Autres spécifications
Hydroxyde de sodium	solide	Merk	99	NaOH
Aluminium	solide	Labosi	99,95	Al (7392058) A2305
Silica gel 40 SiO_2	solide	Aldrich	98	Tailles particules : 0,06-0,2 mm
Eau déminéralisée	liquide	-	-	Conductivité < 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Germes de mordenite	solide	Zeolyst International	-	CBV10A

- **Préparation des supports**

Les supports (tubes et plaques) ont été nettoyés dans une solution d'Alconox[®], un détergent anionique. Cette solution est préparée en dissolvant 3 g d'Alconox[®] dans 400 mL d'eau déminéralisée puis chauffée à 60 °C. Les substrats y sont plongés durant 1 heure puis frottés légèrement grâce à du papier "Joseph" avant rinçage à l'eau déminéralisée puis séchage à 70 °C [2].

- *Préparation du gel de synthèse*

Le protocole de synthèse consiste à l'obtention d'un gel de synthèse à partir de deux solutions A et B. Les différentes étapes de préparation sont détaillées ci-dessous.

Préparation de la solution A :

L'hydroxyde de sodium (1,26 g) est dissout dans 15 mL d'eau déminéralisée contenue dans un bécher et la solution est maintenue sous agitation magnétique. Puis, le silica-gel (8,4 g) est ajouté par petites quantités dans la solution et le mélange est gardé sous agitation modérée pendant une nuit à température ambiante. Le gel étant maintenu sous agitation, un ajout de 18 g d'eau en filet le long de la paroi du bécher est ensuite nécessaire afin de récupérer un maximum de produit. La mise en agitation mécanique permet d'éliminer les agrégats qui subsistent au bout de 2 heures.

Préparation de la solution B :

L'hydroxyde de sodium (1,05 g) est dissout dans 7,5 mL d'eau déminéralisée sous agitation magnétique. Puis 0,413 g de la poudre fine d'aluminium est ajoutée par petites quantités dans la solution d'hydroxyde de sodium. Au bout de 30 minutes, 25,2 mL d'eau sont ajoutés en filet le long de la paroi. Enfin, la solution obtenue est homogénéisée par agitation mécanique (2000 tr/min) pendant environ 2 heures.

Obtention du gel de synthèse :

Le gel de synthèse est formé par mélange des solutions A et B (la solution B est versée en une seule fois dans la solution A) sous agitation magnétique afin d'obtenir un gel onctueux et homogène. Après un ajout des germes de mordénite (0,5 g), la préparation est maintenue sous agitation intense pendant 1 à 2 heures. Le temps d'agitation influe sur la taille des cristaux, en effet, plus le temps d'agitation est long plus la taille des cristaux est petite.

Imprégnation sur le support :

- *Par « Spin – coating »*

Le gel de mordénite obtenu a été enduit sur la surface intérieure des supports tubulaires en alumine décrits plus haut (voir section 1.1.1). La méthode « spin-coating » a été employée pour réaliser cette imprégnation (figure 4). Elle consiste à injecter 5 mL de gel de Na-mordénite à l'intérieur du tube en alumine tout en le faisant tourner à 800 tr/min en position légèrement inclinée. Ensuite, la vitesse de rotation du tube est augmentée à 1500 tr/min

lorsque le tube est en position horizontale. Cette procédure permet d'assurer une bonne homogénéisation de la couche déposée sur la surface intérieure du support tubulaire.

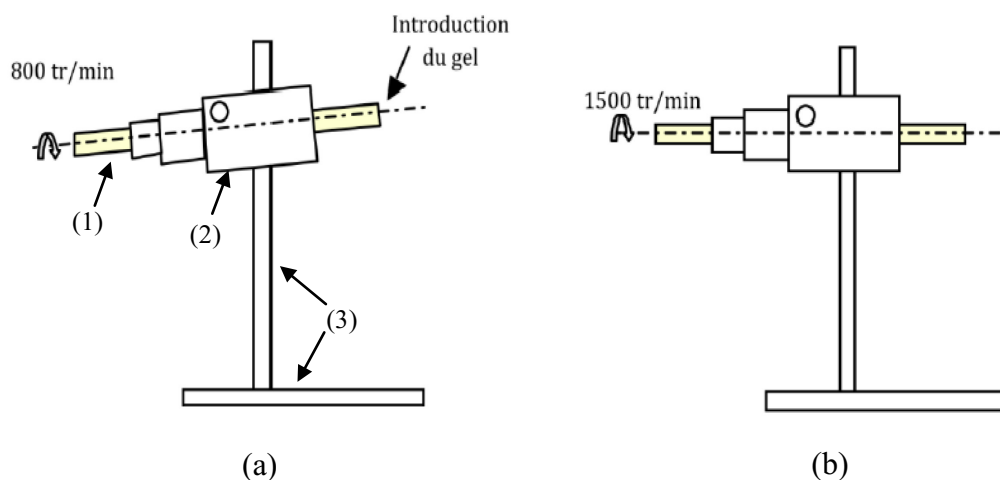


Figure 4 : Méthodologie d'imprégnation par "spin coating"(a) position d'enduction (b) position répartition : (1) support tubulaire, (2) mandrin de l'agitateur (3) statif et tige

- Par « Deep – coating »

Les plaques d'alumine nettoyées, comme indiqué dans la section 1.1.2.1, sont placées verticalement à l'aide d'un support en Téflon[®] conçu pour cette application (figure 5). L'ensemble est introduit dans un autoclave (45 mL) en inox (Top Industrie, France). Le gel de synthèse préalablement préparé (voir section 1.1.2.1) est ensuite versé dans le réacteur de façon à immerger les plaques.



Figure 5 : Support pour maintien vertical des plaques carrées

La cristallisation :

La cristallisation est réalisée dans les conditions hydrothermales. Pour cela, les supports tubulaires imprégnés et le reste de gel sont introduits dans un réacteur en Téflon® de 500 mL et placés dans un autoclave en acier inoxydable (Top Industrie, France). Ensuite, les autoclaves (de 500mL et de 45mL) fermés de façon étanche sont mis à l'étuve à 155°C pendant 42 heures (dont 1 heure de montée en température).

Après la phase de cristallisation, les membranes tubulaires et planes ainsi que la poudre de Na-mordénite obtenues sont refroidies puis soigneusement rincées avec de l'eau déminéralisée (de façon à obtenir un pH compris entre 7 et 8). Ensuite, ces objets zéolithiques sont séchés sous étuve à 110°C pendant 4 heures.

- ***Traitement thermique des membranes***

Le traitement thermique est réalisé sous air sur les membranes (tubes et plaques) et sur la poudre obtenue. Ce traitement thermique est réalisé sous air et par palier avec rampe de température de 1°C/min, à des températures comprises entre 300°C et 500°C pendant 4 heures. L'une des membranes mordénite a été calcinée deux fois de suite, d'abord à 300°C puis à 400°C (voir tableau 2).

1.1.2.2 Protocole de synthèse de la ZSM-5 (zéolithe de type MFI)

L'élaboration des films de ZSM-5 sur des plaques et tubes en alumine s'est faite dans des conditions hydrothermales et en une seule étape.

Le protocole utilisé pour la synthèse des films de zéolithe de type MFI sur des supports en alumine a été optimisé à partir des travaux de l'équipe de Y. Yan [2].

- *Préparation des supports* : les substrats en alumine ont été nettoyés tel que décrit pour la synthèse de la mordénite.

Une fois les substrats nettoyés, ils sont placés dans une solution précurseur de composition molaire 0,08 (TPA)₂O ; 0,32 Na₂O ; 1 SiO₂ ; 92 H₂O ; 0,0009 Al₂O₃ ; 4 EtOH et préparée de la façon suivante. Tout d'abord, de la poudre d'aluminium (taille des grains < 75 µm, 99 %, Aldrich) est dispersée dans de l'eau déminéralisée. L'hydroxyde de sodium (99,8 %, Riedel de Haën) est ensuite dissout dans la suspension et l'ensemble est placé sous agitation pendant 30 minutes. De l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH, 40%, Alfa Aesar) et de l'eau déminéralisée sont alors ajoutés et le mélange est agité durant 30 minutes.

Enfin, la source de silice est introduite sous forme de tétraéthoxysilane (TEOS, 98 %, Aldrich) et la solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 4 heures.

La cristallisation a lieu par traitement hydrothermal dans un autoclave chemisé en Téflon®. Selon le type du substrat à zéolithiser, la quantité de solution précurseur ainsi que l'orientation des supports au sein de l'autoclave varient. L'autoclave est enfin placé à l'étuve à 180 °C pendant 24 à 48 h pour les synthèses réalisées dans les autoclaves de 45 mL (les plaques et morceaux du tube), dans un autoclave de 500 mL pour les tubes entiers.

Après la cristallisation, les membranes sont récupérés, rincées à l'eau déminéralisée puis placées dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes afin d'éliminer les cristaux libres qui se sont éventuellement déposés à la surface des substrats.

Afin de libérer la porosité des films (élimination de l'agent structurant organique utilisé pour la synthèse des différentes couches zéolithiques), une étape de calcination finale du matériau est réalisée. Les échantillons sont chauffés à 550 °C sous air, avec une rampe de température de 1 °C/min.

1.1.2.3 Préparation de la mordenite sodique échangée au cuivre

Un échange ionique de la mordenite sodique a été réalisé en utilisant une solution de sulfate de cuivre II. Le but étant de comprendre l'influence du cation de compensation (Na^+) sur les propriétés de sélectivité de la membrane mordenite.

Pour cela, la membrane mordenite est placée dans un bécher et immergée dans une solution de sulfate de cuivre II (1 M), préalablement préparée par dissolution de cristaux de CuSO_4 dans de l'eau déminéralisée. Le contact est maintenu à 60°C pendant 2 heures sous agitation (Figure 7). Cette expérience a été répétée une deuxième fois. Suite à ces deux étapes, la membrane est rincée abondamment à l'eau déminéralisée (conductivité $<1\mu\text{S/cm}$). Celle-ci est ensuite séchée à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures.

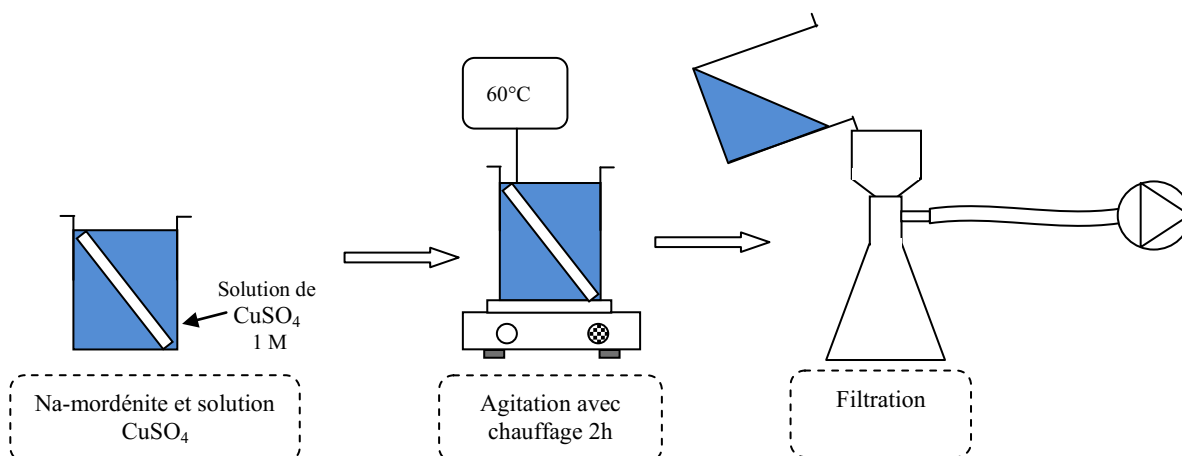


Figure 6 : Echange ionique de la Na-mordénite avec une solution de sulfate de cuivre

1.1.3 Les membranes céramiques commerciales (TiO₂)

Ce sont des membranes dont la couche active est en TiO₂ sur un support en alumine fourni par la société Pall Exekia. Les dimensions du tubes sont les mêmes que celles utilisées pour la synthèse des membranes zéolithiques : diamètre intérieur 3,5 mm, longueur 25 cm, surface intérieure 55.10^{-4} m^2 .

1.1.4 Liste des membranes utilisées

Au cours de cette thèse, plusieurs membranes ont été conditionnées et utilisées pour la réalisation des tests de filtration des solutions salines et neutres. Le tableau 2 présente 12 membranes céramiques conditionnées. Les cinq premières membranes ayant comme couche active la mordenite ont été synthétisées au laboratoire LIMATB de l'université de Bretagne-Sud, Lorient [3]. La membrane M6 est une membrane de dioxyde de titane fournie par la société Pall Exekia. Les membranes M7 à M12 ont été synthétisées au sein de notre laboratoire. M8 est une membrane mordenite échangée au cuivre réalisée durant nos travaux.

Tableau 2 : Présentation des membranes utilisées, origine et caractéristiques

Référence	Couche active	Support membranaire	T.C. (°C)	Origine
M1	Na-Mordénite	Alumine	300	LIMATB
M2	Na-Mordénite	Alumine	400	LIMATB
M3	Na-Mordénite	Alumine	300 - 400	LIMATB
M4	Na-Mordénite	Alumine	400	LIMATB
M5	Na-Mordénite	Alumine	500	LIMATB
M6	TiO ₂	Alumine	400	Pall-Exekia
M7	TiO ₂ + Na-Mordénite	Alumine	400	IS2M
M8	Na-Mordénite-Cu	Alumine	400	IS2M
M9	ZSM5-24 (MFI)	Alumine	550	IS2M
M10	TiO ₂	Alumine	400	Pall-Exekia
M11	ZSM5-48 (MFI)	Alumine	550	IS2M
M12	Bicouche MFI-MFI	Alumine	550	IS2M

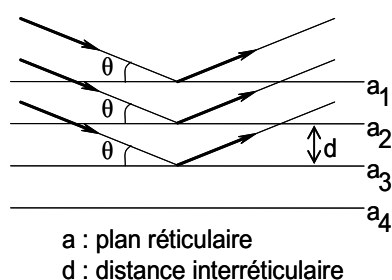
T.C. : température de calcination

1.2 Techniques de caractérisation de surface des membranes

1.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des zéolithes synthétisées au cours de ce travail. D'autres informations telles que la taille des cristallites, les paramètres de maille, ou la présence de microdistorsions peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon.

La théorie de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la figure 8. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire (d_{hkl}). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle θ qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg. De cette façon, la symétrie cristalline des matériaux est déduite.



$$\sin(\theta) = \frac{n \lambda}{2 d}$$

θ : angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg)
 λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
 n : ordre de diffraction
 d : distance interréticulaire

Figure 7 : Principe de la loi de Bragg

Selon la forme des matériaux analysés, différents diffractomètres travaillant en réflexion selon le montage Bragg-Brentano ont été utilisés. La géométrie Bragg-Brentano utilise un faisceau divergent et impose que la source de rayons X soit toujours symétrique au détecteur par rapport à la surface de l'échantillon (Figure 9). Pour l'analyse des matériaux pulvérulents et des films zéolithiques déposés sur des substrats de petites dimensions, les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre X Pert Pro PANalytical. Les rayons X sont émis à l'aide d'un tube anticathode au cuivre (50 kV, 40 mA) permettant de travailler avec la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, rapport $K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0,5$) et une fente de largeur variable permet la divergence du faisceau. Le détecteur est un X-Celerator type RTMS (Real Time Multiple Strip). Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire 2θ variant de 3° à 50° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents compactés en pastille ou sur des substrats en alumine zéolithisés déposés dans un porte-échantillon prévu à cet effet. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte - échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical à la vitesse de 1 tour par seconde.

L'analyse des films zéolithiques déposés sur des plaques et tubes en alumine a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical, X'Pert Pro MPD équipé d'un monochromateur utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X-Celerator. L'enregistrement se fait en continu dans un domaine angulaire 2θ allant de 3° à 50° , avec un pas de mesure de $0,008^\circ$. Le rapport temps/étape varie de 220 à 300 s.

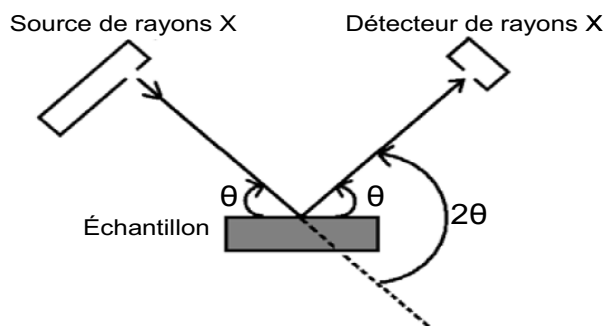


Figure 8 : Géométrie de Bragg-Brentano

Dans le cas des tubes en alumine, un protocole a été mis en place pour réaliser les diffractogrammes et ainsi étudier la cristallinité et la pureté de la zéolithe présente à l'intérieur des tubes. Le tube a été coupé d'une manière longitudinale en deux parties à l'aide d'une scie en acier, en faisant en sorte d'avoir la surface la plus plane possible. En effet, la surface doit être la plus plate possible pour éviter les dédoublements de pics de diffraction. La fraction de tube est ensuite déposée sur un support en utilisant de la pâte à modeler permettant ainsi un meilleur positionnement.

Les conditions d'enregistrement ont également été adaptées pour irradier le tube d'alumine avec un faisceau de rayons X le plus fin possible (largeur d'irradiation < 5 mm) afin de localiser l'analyse sur l'endroit le plus « plat » du tube. Pour cela, nous avons utilisé des fentes variables avec une largeur irradiée de 20 mm, un masque de 5 mm et retiré les fentes anti-diffusion (Plaque et poudre : fentes de divergence fixe de 1/16 et masque de 10 mm ; Tube : fentes anti-diffusion de 1/8).

1.2.2 Microscopie électronique à balayage

Les techniques de microscopie électronique sont basées sur les interactions électrons – matière représentées par la figure 10. Elles permettent d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés.

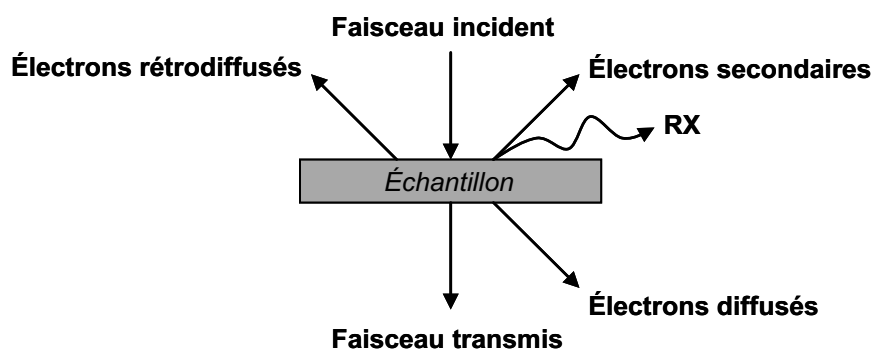


Figure 9 : Schéma représentant les interactions électrons-matière

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement recueillis par des détecteurs. Un signal est alors transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux, ainsi que sur l'homogénéité et l'épaisseur des films préparés.

Les cristaux et les films ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons analysés ont été déposés sur un adhésif double face conducteur, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Dans le cas des films et membranes zéolithiques synthétisés, le support est suffisamment conducteur pour s'affranchir de cette étape et les échantillons sont placés directement dans la chambre du MEB. Un vide de l'ordre de 3×10^{-6} bar, est alors créé, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 10 kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

Plusieurs clichés MEB ont été réalisés sur les membranes TiO_2 , MOR et ZSM-5 (plaques et tube) à différents grossissements, au-dessus de la couche active (permettant d'observer la forme et la taille des cristaux) et sur le bord de la coupe (permettant d'identifier les différentes couches et leurs épaisseurs). Les analyses MEB ont été effectuées avant et après le traitement alcalin des membranes mordenite.

1.2.3 Fluorescence des rayons X

La spectroscopie de fluorescence X est une technique analytique utilisée pour déterminer la présence et la concentration des éléments lourds (de l'oxygène à l'uranium) présents dans un échantillon. Lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements X, les électrons de la couche profonde des atomes (couche électronique K) sont éjectés. L'atome alors excité

retrouve un état stable lorsque les électrons des couches périphériques (L, M, N, ...) viennent combler la lacune créée. L'énergie libérée par ce déplacement électronique est émise sous forme de photon X et correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électron de remplacement et la couche de cœur (on parle ainsi de l'énergie $K\alpha$ dans le cas où un électron de la couche électronique L redescend pour combler la lacune laissée sur la couche électronique K). Cette émission spontanée de photons caractérise le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome et qui permet donc leur identification. Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. Par ailleurs, plus l'élément est léger, plus l'énergie du rayonnement est faible. Il en résulte que les éléments légers (numéro atomique inférieur à 20) sont détectables uniquement à la surface de l'échantillon analysé tandis que les atomes plus lourds seront visibles même en profondeur. Par diffraction de Bragg sur un monocristal, les photons présentant une longueur d'onde précise, correspondant à l'énergie $K\alpha$ pour les atomes légers, sont sélectionnés puis pénètrent dans des détecteurs (compteur à flux gazeux et scintillateur). La représentation graphique du signal obtenu permet alors de déterminer les raies d'émission caractéristiques de chaque atome.

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre Magix Philips, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). Dans le cas de zéolithe en poudre, 200 mg d'échantillon sont finement broyés puis mis en forme de pastille sous une presse à une pression de 2 tonnes pendant quelques minutes. Les films zéolithiques déposés sur les supports en alumine sont directement introduits dans le spectromètre. Dans les conditions d'utilisation de la technique au laboratoire, la méthode reste semi-quantitative du fait des faibles quantités analysées. Elle permet toutefois d'estimer le rapport molaire Si/Al des zéolithes.

1.2.4 Manométrie d'adsorption d'azote

L'analyse des propriétés texturales des matériaux membranaires a été faite par adsorption - désorption d'azote. Ces analyses permettent de déterminer la surface spécifique (BET), le volume poreux (BJH) et l'estimation du rayon de pores (BJH/t-plot) des matériaux membranaires. L'appareil utilisé pour réaliser ces analyses manométriques est le Micromeritics ASAP 2420 (MPC).

Dans un premier temps, une étape d'activation, communément appelée dégazage, est réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon est chauffé à 90°C sous vide poussé (~

10^{-6} Bar) pendant une heure puis porté à 350°C pendant 15 heures. L'analyse peut alors débuter. Une masse précise de l'échantillon dégazé est soumise à une pression initiale d'azote gazeux P_i qui diminue progressivement avec le phénomène d'adsorption. Une pression d'équilibre P est alors atteinte et la mesure de la différence de pression $P_i - P$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé dans la porosité du solide à la pression d'équilibre

Les méthodes les plus utilisés pour la détermination des propriétés structurales des matériaux poreux (micro-méso) sont les suivantes :

- *BET* : pour la mesure de la surface spécifique (m^2/g),
- *BJH* : pour la détermination des volumes mésoporeux (cm^3/g) et rayon de pores (nm),
- *t-plot* : pour séparer le volume microporeux du volume poreux total (cm^3/g), dans le cas où les isothermes reflètent la présence de mésopores,
- *DFT* : pour l'obtention de la taille de micro et mésopores.

1.2.5 Angle de contact et méthode OWRK

1.2.5.1 Mesure d'angle de contact

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur des échantillons de membranes planes dans le but d'estimer les tensions interfaciales et les énergies d'interaction entre le solvant (eau) et la surface des couches zéolithiques. L'appareil utilisé pour la détermination des angles de contact est le goniomètre de marque OCA 15EC, DataPhysics Instruments. Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon solide. Un dispositif émet une lumière blanche permettant d'éclairer la goutte de liquide. Des photographies sont prises grâce à une caméra numérique. L'angle que fait la tangente de la goutte de liquide en un point situé à la limite de la surface de contact avec le matériau solide est mesuré (figure 10).

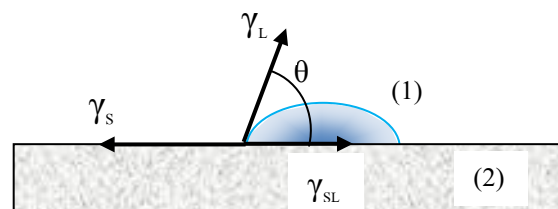


Figure 10 : Schéma de la mesure de l'angle de contact θ d'une goutte (1) de liquide déposée sur la surface d'un matériau solide (2)

1.2.5.2 Méthode OWRK

La méthode OWRK³ a été utilisée pour déterminer les composantes polaires et apolaires de la tension de surface permettant d'évaluer l'énergie d'interaction eau-surface membranaire (figure 10). Cette méthode est basée sur l'exploitation des équations de Young et de Young-Dupré présentées au chapitre précédent. Nous avons utilisé trois liquides polaires : l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol [4]. Les angles de contact ont été déterminés avec ces 3 liquides (θ_W , θ_{Gly} , θ_{Eth} respectivement pour l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol) selon le principe détaillé plus haut (1.2.5.1). L'écriture de l'équation (69) pour chacun des liquides permet d'obtenir un système de 3 équations et 3 inconnues qui sont les composantes apolaires (γ_S^{LW}), et polaires (γ_S^+ , γ_S^-) des tensions de surface entre le liquide et la membrane. Les composantes polaires et apolaires des tensions de surface des liquides (γ_L^{LW} , γ_L^- , γ_L^+) sont données dans la littérature [5][6][7]. L'énergie d'interaction entre l'eau et la surface de la membrane, ΔG_W a été calculée avant et après le traitement alcalin au moyen des valeurs et de θ_W et de la tension de surface par la relation (66).

1.3 Caractérisation des propriétés électriques

1.3.1 Détermination du potentiel zêta

Un des paramètres permettant d'expliquer la rétention de solutés ioniques lors de tests de filtration réalisés sur des membranes zéolithiques concerne la charge de surface de la couche active de la membrane.

Des mesures de potentiel zêta ont été effectuées par mesure de la mobilité électrophorétique à l'aide d'un appareil de type Zetasizer de MALVERN Instrument (Nano ZS). Pour cela des échantillons ont été préparés sous forme de suspensions de la manière suivante : dans un flacon, on verse 50 mg de la poudre de zéolithe et on y ajoute 50 mL d'une solution de NaCl (5 mM). Ensuite, les pH des solutions obtenues ont été réajustés de façon à avoir une variation du pH entre 3 et 9. Pour cela, on ajoute goutte à goutte, soit une solution acide de HCl à 10^{-1} M pour diminuer la valeur du pH, soit une solution basique de NaOH à 10^{-1} M afin d'augmenter le pH.

Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite soumis aux ultrasons (Elma Ultrasonic, Transonic) pendant 2 minutes afin d'avoir une meilleure dispersion des particules avant d'être

³ Owens, Wendt, Rabel and Kaible

mis en agitation pendant 24 h à l'aide d'un agitateur va-et-vient de sorte à atteindre l'équilibre ionique.

Une quantité de chaque suspension est introduite, à l'aide d'une seringue, dans une cellule de mesure préalablement rincée avec de l'eau déminéralisée. Cette cellule se présente sous la forme d'une cuve capillaire en forme de U, comportant deux électrodes (positive et négative). La cellule remplie de la suspension est ensuite placée dans le zetasizer et un potentiel entre ses deux électrodes traverse la suspension (figure 11). Les particules se déplacent dans la solution sous l'action du champ électrique E (V.m^{-1}), à une vitesse V ($\mu\text{m.cm}^{-1}$) (figure 12).

Pour chaque échantillon, des mesures du potentiel zêta sont répétées trois fois en prenant soin de renouveler la suspension dans la cellule après chaque mesure ou encore de rincer voire de changer de cellule lorsqu'on change d'échantillon si les résultats deviennent non reproductibles.

La courbe du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension permet de déterminer graphiquement le point isoélectrique (PIE) de la couche active de la membrane.

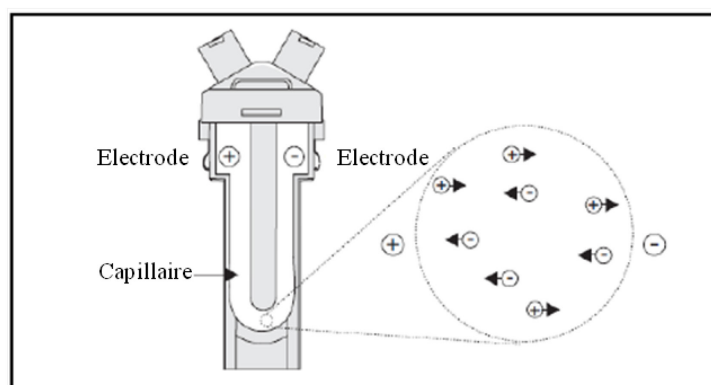


Figure 11 : Schéma de la cellule de mesure de la mobilité électrophorétique

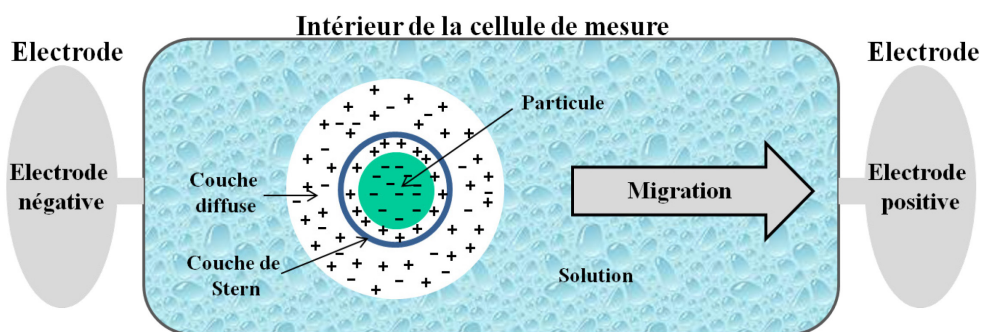


Figure 12 : Principe de la mesure du potentiel zêta. Exemple d'une particule chargée négativement

1.3.2 Détermination du potentiel d'écoulement

La détermination du potentiel d'écoulement a été effectuée en vue d'estimer la charge nette de surface de la couche active des membranes zéolithiques.

L'appareil utilisé est le μ Mutek Particule Charge Detector (PDC). Le principe de la mesure du potentiel d'écoulement d'un matériau repose sur la mise en contact du solide finement divisé avec un polyélectrolyte de signe opposé.

Les mesures en zétamétrie permettent d'accéder à la nature de la charge des particules. De sorte à déterminer de façon quantitative la charge de surface de nos poudres, des mesures de potentiel d'écoulement ont été réalisées à l'aide d'un appareil μ Mutek PCD-03 (Particle Charge Detector). L'appareil PCD utilisé est doté de deux voyants lumineux indiquant la polarité de l'échantillon. Le principe de la mesure repose sur la mise en contact du solide finement divisé avec un polyélectrolyte de signe opposé, le dosage en retour de l'excédent de polyélectrolyte permettant de définir la quantité adsorbée par le solide.

Le dispositif expérimental, illustré par la figure 15, comprend un réservoir cylindrique et un piston axial. Ces deux éléments sont en polytétrafluoroéthylène (PTFE). La suspension à étudier est versée dans le cylindre.

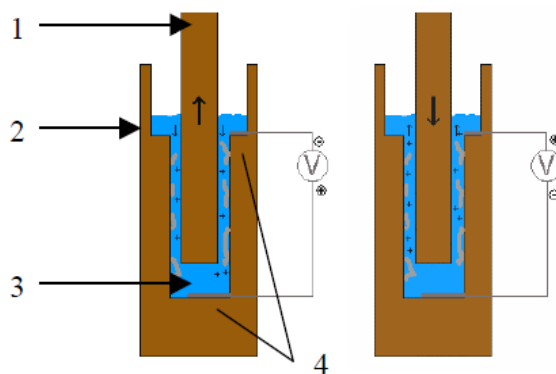


Figure 13 : Schéma du principe de la mesure du potentiel d'écoulement. 1 : piston en PTFE; 2 : récipient cylindrique en PTFE; 3 : échantillon ; 4 : électrodes en or.

Un dosage en retour de l'excédent de polyélectrolyte permet de définir la quantité adsorbée par le solide. Pour cela, la suspension préparée est versée dans le cylindre. Un piston en PTFE effectue un mouvement de va-et-vient en fréquence de 4 Hz, qui force le liquide à circuler dans l'espace annulaire et entraîne de cette manière, le développement du potentiel d'écoulement appelé SIP ou PEI (Streaming Induced Potential / Potentiel d'Écoulement Induit). Au cours de ce va-et-vient, une partie importante des contre-ions est séparée de la particule ; le potentiel d'écoulement induit est mesuré entre deux électrodes en or. Ce potentiel est électroniquement rectifié et amplifié. Sa valeur est lue directement sur l'appareil. Cependant, les valeurs du potentiel d'écoulement ne donnent pas directement la charge réelle de la particule.

La charge ionique est évaluée par l'opération suivante : au moyen d'un réactif bien connu, anionique ou cationique, on décharge la suspension en additionnant des quantités dosées. On crée ainsi autour de la particule chargée une couche spécifique d'ions opposés qui arrivent à décharger le produit étudié jusqu'au point isoélectrique (SIP = 0).

La charge nette de la surface de la poudre est calculée directement, en fonction de la masse d'échantillon ayant servi pour la mesure, et cela à l'aide de la relation suivante suivant [8] :

$$q = \frac{(V_2 - V_1) \times 10^3}{w} C \quad (1)$$

avec V_2 : volume de polyélectrolyte nécessaire pour neutraliser 5 mL du polyélectrolyte ayant servi pour le contact avec la poudre,

V_1 : volume de polyélectrolyte ajouté pour le dosage en retour,

C : concentration de ce même polyélectrolyte,

W : masse d'échantillon contenu dans 5 mL de départ pour le dosage en retour.

La préparation de la solution de polyélectrolyte cationique à une concentration de 0,001 N, est obtenue en diluant 0,399 g de poly-DADMAC (polychlorure de diallyl-diméthylammonium, Noviprofibre) dans 1 L d'eau déminéralisée.

Pour la préparation d'un litre de polyélectrolyte anionique à une concentration également de 1.10^{-3} N, il faut diluer 0,131 g de polyéthylènesulfonate de sodium (PES-Na, MPESNa= 19100 g.mol^{-1} , 99,5 %, Noviprofibre) dans 1 L d'eau déminéralisée.

Les deux solutions sont ensuite diluées afin d'obtenir une concentration de 2.10^{-4} M. Lorsque les solutions sont prêtes, on contrôle leurs concentrations respectives en effectuant trois fois le dosage de 5mL d'un polyélectrolyte par le polyélectrolyte de signe opposé.

Des expériences préliminaires ont montré que les meilleures conditions de dispersion du solide étaient les suivantes : 50 mg de solide dans 50 mL de solution de polyélectrolyte correctement choisi.

Afin d'éliminer d'éventuels agrégats du solide et ainsi obtenir la meilleure dispersion des particules, les différents échantillons sont passés dans une cuve aux ultrasons pendant quelques minutes. Le pH des échantillons est mesuré avant et après la phase d'agitation de 24 heures réalisée à l'aide d'un agitateur va-et-vient.

De ces 50 mL de suspension, un volume de 5 mL est prélevé puis introduit dans le cylindre. La prise de solide de 5 mg (dans les 5 mL) est dosée par le polyélectrolyte de charge opposée.

Trois mesures de potentiel d'écoulement induit sont effectuées sur chaque échantillon en prenant soin de nettoyer correctement la cuve en téflon à l'aide d'un goupillon et de la sécher.

2 Dispositifs et protocoles expérimentaux de conditionnement et de filtration

2.1 Le pilote d'ultrafiltration/nanofiltration (UF/NF)

L'installation expérimentale utilisée lors de cette étude est le pilote d'UF/NF, fourni par la société T.I.A. (Techniques Industrielles Appliquées) (Bollène, France). Ce pilote dispose d'une plage d'utilisation en pression allant de 1 à 20 bar.

Le pilote de filtration membranaire (Figure 14) est constitué d'un bac d'alimentation (B) d'une capacité de 5 litres, d'une pompe (P) dont la vitesse d'alimentation est ajustée par un régulateur, d'une vanne de régulation de pression (V4) et d'un module tubulaire (M). Le débit de la pompe est mesuré à l'aide d'un débitmètre (D) (KROHNE, 0-1000 L/h). Le perméat est récupéré en partie haute du carter contenant la membrane. La pression est mesurée par deux manomètres (M1 et M2) en entrée et en sortie du module de filtration. Le perméat et le rétentat sont réinjectés dans le bac d'alimentation durant les tests de filtration. Un groupe frigorifique (C) (VWR) permet de maintenir la température du système constante (T1), à l'aide d'un échangeur tubulaire à contre-courant (E). A la fin de l'essai, le pilote est vidangé par les vannes V1, V2 situées en positions basses de l'installation et par la vanne V3 située en position haute, puis rincé avec de l'eau déminéralisée (conductivité $< 1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$).

Sur ce pilote, malgré les vannes de vidange, un volume mort reste dans les canalisations et dans le corps de la pompe. Ce volume a été déterminé suite à des essais de filtration après rinçage de l'installation avec de l'eau déminéralisée de sorte à pouvoir tenir compte du facteur de dilution des solutions utilisées lors des tests de filtration. Le volume mort du pilote T.I.A. est estimé à environ 100 mL.

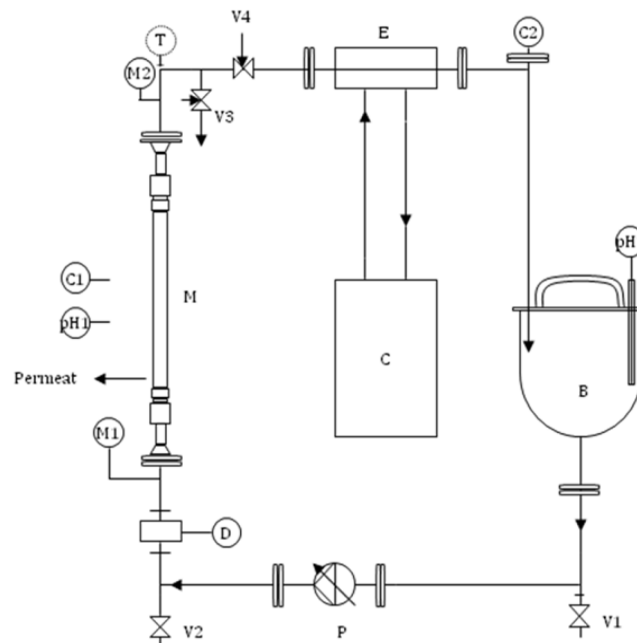


Figure 14 : Schéma du pilote d'UF/NF. B : bac d'alimentation ; C : groupe froid ; D : débitmètre ; E : échangeur de chaleur à contre-courant ; M : membrane ; M1, M2 : manomètres ; P : pompe ; T1 : thermomètre ; V1, V2, V3 : vannes de vidange ; V4 : vanne permettant de réguler la pression dans l'installation.

2.2 Protocoles de filtration

Plusieurs expériences de filtration ont été réalisées au cours de cette étude : conditionnement des membranes, filtration de solutions salines, filtration de la vitamine B₁₂, filtration de solutions de carbonate de sodium.

Avant chaque expérience, le pilote est rincé avec de l'eau pure dont la conductivité est inférieure à $1 \mu\text{S.cm}^{-1}$ et jusqu'à obtenir une conductivité dans le bac d'alimentation du pilote inférieure à $5 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

Avant et après chaque essai de filtration, une circulation d'eau pure est effectuée à différentes pressions transmembranaires (variant de 1 à 10 bar) dans le but de contrôler la perméabilité hydraulique de la membrane. Cette étape permet d'observer l'évolution de l'état de la membrane (éventuels problèmes de colmatage, de perforation, ou de formation d'un biofilm à la surface de la membrane).

2.2.1 Conditionnement des membranes

Les expérimentations de conditionnement des membranes ont été réalisées par filtration de l'eau déminéralisée (conductivité $< 1 \mu\text{S.cm}^{-1}$). Le débit de circulation de l'eau est de 700L/h, à une pression transmembranaire, $\Delta P = 5$ bar maintenue constante. Des mesures du flux de perméation, J_v ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}_{\text{memb}}$) ont été ensuite réalisées par empotage dès l'introduction de la membrane dans le carter. Pour cela, une quantité de perméat a été prélevée au bout d'une durée déterminée Δt , la température étant maintenue constante (environ 25°C). Les données ainsi obtenues permettent de calculer la perméabilité membranaire, L_p ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}_{\text{memb}}$) en appliquant la loi de Darcy présentée au paragraphe 4.2.1 du premier chapitre (équation 6). Ensuite, des courbes d'évolution de la perméabilité hydraulique en fonction du temps sont représentées pour chaque membrane conditionnée. La fin de la phase du conditionnement est repérée par la stabilisation de la perméabilité hydraulique.

2.2.2 Tests de filtration des solutions

Plusieurs solutions (neutres ou ioniques) ont été utilisées au cours de cette étude pour la réalisation des tests de filtration, dans le but d'étudier l'évolution des performances rétention et de sélectivité des membranes conditionnées. Le tableau 3 présente les différents produits utilisés pour la préparation de ces solutions. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée avec une conductivité inférieure à $1 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

Tableau 3 : Caractéristiques des solutés utilisés pour la préparation des solutions

Produit	Formule	Fabricant	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Chlorure de Sodium	NaCl	Fluka	58,44	99,5
Sulfate de Sodium	Na ₂ SO ₄ (10 H ₂ O)	Sigma-Aldrich	322,2	99
Iodure de Sodium	NaI	Sigma-Aldrich	149,89	99,5
Bromure de Sodium	NaBr	Sigma-Aldrich	102,89	99
Fluorure de Sodium	NaF	Sigma-Aldrich	41,99	98,5
Vitamine B ₁₂	C ₆₃ H ₈₈ CoN ₁₄ O ₁₄ P	Alfa Aesar	1355,38	98+
Carbonate de Sodium	Na ₂ CO ₃	sds	105,99	99

2.2.2.1 Filtration des solutions salines

Les tests de filtration des solutions salines ont été réalisés dans but d'étudier les performances des membranes vis-à-vis des sels mono et divalents (NaCl, NaI, NaBr, NaF, Na₂SO₄). Les solutions salines ont été préparées par dissolution d'une masse de sel dans l'eau déminéralisée de façon à obtenir une concentration de l'ion Na⁺ à 5 mM. La solution électrolytique obtenue est versée dans le bac d'alimentation la veille de l'expérimentation. La filtration est effectuée après 12 h de mise en contact de la solution avec la membrane. Cette dernière précaution est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption à l'intérieur des pores de la membrane [9]. Pendant la phase de filtration à différentes pressions transmembranaires (de 3 à 9 bar), des échantillons de perméat et de rétentats sont prélevés à température constante (environ 25°C). Ces mesures permettent de déterminer pour chaque échantillon le taux de rétention observé (en %) et le flux de perméation. Les données obtenues ont permis de représenter l'évolution du taux de rétention observé en fonction du flux de perméation.

2.2.2.2 Filtration d'une solution neutre (VB₁₂) et détermination rayon de pore (r_p)

L'expérience dans ce cas est identique à celle du soluté ionique à la différence qu'il n'est pas nécessaire de garder la solution en contact avec la membrane pendant 12 heures. De plus, la détermination de la concentration (pour le calcul du taux de rétention) ne peut pas se faire par la mesure de la conductivité car la solution est électriquement neutre.

La VB₁₂ est le soluté neutre utilisé du fait de son rayon de stockes ($r_s = 0,74$ nm) qui correspond le mieux aux membranes de nanofiltration et d'ultrafiltration à bas seuil de coupure étudiées dans ce travail.

La détermination du rayon de pore moyen (r_p) des membranes a été réalisée par la méthode indirecte présentée au paragraphe du 5.4.2 du premier chapitre de ce manuscrit. Pour cela, les équations (26), (27), (45) et (46) ont été utilisées pour estimer le taux de rétention théorique (R_{th}). Ce taux est comparé à celui déterminé suite aux expérimentations de filtration de la solution de VB₁₂ (R_{exp}) tel que décrit plus haut.

Des relations exprimant les coefficients correctifs de convection et de diffusion (K_c et K_d) en fonction de λ_i ainsi que la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie (D_∞) sont fournies dans la littérature [10] [11] [12].

En minimisant un critère quadratique Q , représentant l'erreur moyenne entre R_{th} et R_{exp} , les courbes de taux de rétention expérimentaux en fonction flux de perméation (J_v) à différentes pressions transmembranaires, ont été fittées afin d'estimer les rayons de pore moyen (r_p) des membranes conditionnées.

2.2.2.3 Traitement alcalin des membranes mordenite

Afin de comprendre les modifications des propriétés créées à la surface des membranes suite au traitement basique, nous avons réalisé des expériences permettant de mettre en contact des membranes tubulaires et planes avec une solution alcaline à concentration et pH modéré. La solution basique utilisée pour ce traitement est à base de carbonate de sodium. Ce traitement est pratiqué différemment sur les différents objets zéolithiques étudiés :

- Pour des membranes tubulaires : par filtration d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 6,6 mM (pH 10,8) et à une pression transmembranaire de 5 bar,
- Pour les membranes planes : par immersion des membranes dans une solution de carbonate de sodium à 6,6 mM (pH 10,8) pendant 2 heures à 25 °C.

Des tests de filtration de l'eau déminéralisée (calcul de la L_p), de sels (taux de rétention des ions) de VB₁₂ (estimation du rayon de pore moyen) et des mesures d'angles de contact ont été réalisés dans les mêmes conditions avant et après ce traitement alcalin afin d'identifier sur quels paramètres ou propriétés il influe.

3 Méthodes analytiques utilisées lors des expériences de filtration

Les solutions prélevées au cours des tests de filtration (rétentat et perméat) ont permis de déterminer les taux de rétention observés. Pour cela, il a fallu déterminer leur concentration en solutés ioniques ou neutres. Différentes méthodes analytiques ont été utilisées en fonction du type de solution.

3.1 Conductimétrie / pH-métrie

La détermination expérimentale des taux de rétention des solutions salines a été faite au moyen de la conductimétrie. L'appareil utilisé est un conductimètre / pHmètre de marque pHenomenal PC5000 (VWR), équipé d'une sonde à double électrodes.

Après le prélèvement du perméat et du rétentat, il faut attendre que la température soit équilibrée pour ensuite mesurer la conductivité de chaque solution à la même température. Pour cela, la sonde du conductimètre est directement plongée dans la solution. L'appareil dispose également d'une fonction pH-mètre nécessitant l'installation d'une deuxième sonde prévue pour cette fonction. La mesure du pH des solutions au cours des tests de filtration consiste simplement à plonger cette sonde au sein du rétentat ou du perméat. Pour chaque échantillon, trois 3 mesures de conductivité et de pH sont effectuées. L'étalonnage du pH est nécessaire avant une série de mesure.

3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La détermination des concentrations des échantillons (rétentat et perméat) issus des tests de filtration de la solution de vitamine B₁₂ est réalisée par spectroscopie UV-visible. L'appareil utilisé est un spectromètre Lambda 35 (Perkin Elmer Instruments).

Selon la loi de Beer – Lambert la concentration C d'un soluté dans une solution absorbante est proportionnelle à l'absorbance A du rayonnement. A partir des courbes d'absorbance obtenues en fonction de la longueur d'onde du rayonnement fourni par le spectromètre, il est possible de déterminer l'absorbance maximale d'un échantillon. Cependant, la validité de loi de Beer – Lambert exige que la radiation utilisée soit monochromatique et les solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules.

La solution de VB12 à filtrer est préparée par dissolution de 50 mg de VB₁₂ dans 4 L d'eau déminéralisée (soit une concentration de 12,5 mg.L⁻¹). L'absorbance maximale de la VB₁₂ est obtenue à la longueur d'onde de 362 nm.

Listes des tableaux et figures

Liste des tableaux

Tableau 1 : Réactifs utilisés pour la synthèse de la mordénite sodique	104
Tableau 2 : Présentation des membranes utilisées, origine et caractéristiques	110
Tableau 3 : Caractéristiques des solutés utilisés pour la préparation des solutions	123

Liste des figures

Figure 1 : (a) Supports tubulaires en α - alumine (b) coupe transversale d'un support tubulaire.	103
Figure 2 : Vue longitudinale d'un support tubulaire en α -alumine	103
Figure 3 : Tube en α -alumine, chemise en Téflon [®] et autoclave en acier inoxydable.....	103
Figure 4 : Méthodologie d'imprégnation par "spin coating"	106
Figure 5 : Support pour maintien vertical des plaques carrées	106
Figure 6 : Echange ionique de la Na-mordénite avec une solution de sulfate de cuivre	109
Figure 7 : Principe de la loi de Bragg	111
Figure 8 : Géométrie de Bragg-Brentano	112
Figure 9 : Schéma représentant les interactions électrons-matière	113
Figure 10 : Schéma de la mesure de l'angle de contact	115
Figure 11 : Schéma de la cellule de mesure de la mobilité électrophorétique	117
Figure 12 : Principe de la mesure du potentiel zêta. Exemple d'une particule chargée négativement.....	118
Figure 13 : Schéma du principe de la mesure du potentiel d'écoulement.	119
Figure 14 : Schéma du pilote d'UF/NF..	121

Références bibliographiques

- [1] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, et S. L. Suib, « Synthesis of mordenite nanocrystals », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 19-26, janv. 2004.
- [2] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, et Y. Yan, « Corrosion Resistant High-Silica-Zeolite MFI Coating One General Solution Formulation for Aluminum Alloy AA-2024-T3, AA-5052-H32, AA-6061-T4, and AA-7075-T6 », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 8, p. B325-B329, janv. 2006.
- [3] E. Chevereau-Landais, « Synthèse et caractérisation physico-chimique d'un matériau membranaire à structure contrôlée: Etude expérimentale de la sélectivité », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2011.
- [4] C. J. van Oss, « Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 54, n° 1, p. 2-9, janv. 2007.
- [5] B. Jańczuk, W. Wójcik, et A. Zdziennicka, « Determination of the Components of the Surface Tension of Some Liquids from Interfacial Liquid-Liquid Tension Measurements », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 157, n° 2, p. 384-393, mai 1993.
- [6] P. M. Costanzo, R. F. Giese, et C. J. V. Oss, « Determination of the acid-base characteristics of clay mineral surfaces by contact angle measurements-implications for the adsorption of organic solutes from aqueous media », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 1, p. 267-275, janv. 1990.
- [7] L.-H. Lee, « Correlation between Lewis Acid-Base Surface Interaction Components and Linear Solvation Energy Relationship Solvatochromic α and β Parameters », *Langmuir*, vol. 12, n° 6, p. 1681-1687, janv. 1996.
- [8] L. Limousy, H. Mahzoul, L. Hamon, et B. Siffert, « Determination by zetametry and 'streaming induced potential' measurements of the amounts of catalytic precursors necessary to saturate a support », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 181, n° 1-3, p. 91-97, juin 2001.
- [9] P. Dutournié, L. Limousy, S. Déon, et P. Bourseau, « Unsteady transport of divalent salt through a mineral membrane of ultrafiltration: Numerical estimation of physical parameters », *Desalination*, vol. 265, n° 1-3, p. 184-189, janv. 2011.
- [10] W. R. Bowen et A. O. Sharif, « Transport through Microfiltration Membranes—Particle Hydrodynamics and Flux Reduction », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 168, n° 2, p. 414-421, déc. 1994.
- [11] W. Richard Bowen et A. Wahab Mohammad, « Diafiltration by nanofiltration: Prediction and optimization », *AIChE J.*, vol. 44, n° 8, p. 1799-1812, août 1998.
- [12] S. Déon, « Transfert d'espèces ioniques dans les membranes de nanofiltration: étude expérimentale et modélisation de la sélectivité. », Université de Bretagne Sud, Lorient, France, 2007.

Chapitre III : Stabilisation des propriétés hydrauliques de membranes minérales asymétriques

“Stabilization of the water permeability of mineral ultrafiltration membranes: An empirical modeling of surface and pore hydration”

Jacques Bikai, Lionel Limousy, Patrick Dutournié, Ludovic Josien, Walid Blel

Comptes Rendus de Chimie volume 18 (2015) 56-62

Résumé:

L'objectif du travail présenté dans cette publication est l'étude du phénomène d'hydratation se produisant dans les membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure durant l'étape de la stabilisation des propriétés hydrauliques (conditionnement).

Pour cela, six membranes céramiques ont été utilisées. Une membrane ayant comme couche active de TiO_2 (Pall Exekia, France) et 5 autres constituées chacune d'une couche de mordenite sodique synthétisée en laboratoire sur des supports tubulaires en alumine par la méthode hydrothermale, selon le protocole proposé par Hincapie et al [1].

Dans un premier temps, des caractérisations morphologiques et texturales ont été réalisées sur les couches actives des membranes. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de confirmer la cristallinité et la pureté de la zéolithe synthétisée comme couche active de membranes de Na-mordenite. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur des coupes transversales de membranes. Les photographies obtenues montrent que la couche de mordenite a une épaisseur moyenne de 80 à 100 μm alors que celles de la membrane TiO_2 n'est que de 2 μm environ (film mince). D'autres photographies MEB effectuées à la surface des couches actives ont permis d'observer une agglomération de cristaux de mordenite (dimensions : 2 x 0,5 μm) alors que le film de TiO_2 est constitué de particules sphéroïdales (de diamètre moyen proche de 80 nm). La manométrie d'adsorption/désorption d'azote réalisée sur les couches actives des membranes de Na-mordenite a confirmé la présence d'une agglomération de cristaux, telle qu'observée sur les photographies MEB évoquées précédemment. L'exploitation des isothermes d'adsorption a également révélé la présence de micropores (diamètre < 2 nm) et mésopores (diamètre compris entre 2 et 50 nm) dans les couches actives de mordenite et ont permis d'estimer les propriétés texturales des différentes membranes synthétisées (surface spécifiques, volumes méso et microporeux, diamètre moyen de pores).

Dans un deuxième temps, le conditionnement des membranes a été réalisé lors de tests de filtration à l'eau pure (conductivité < 1 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) à l'aide d'un pilote d'UF/NF dans des conditions opératoires identiques pour chaque membrane (pression transmembranaire (ΔP) = 5 bar, température 25°C, débit de circulation 700L/h). Ces expériences ont permis de déterminer la perméabilité hydraulique des membranes via des mesures de flux de perméation à l'eau pure. Ces flux à l'eau pure ont été mesurés dès l'introduction de la membrane dans le

carter du pilote (début du conditionnement) jusqu'à la stabilisation de la perméabilité marquant la fin de l'étape de conditionnement. Des courbes d'évolution de la perméabilité hydraulique au cours du conditionnement, ont été représentées en fonction du temps pour chaque membrane. Elles montrent une allure quasi identique pour les membranes de Na-mordenite. Deux phases distinctes sont observées : une diminution rapide durant les 4 à 5 premières heures suivie d'une diminution lente jusqu'à la stabilisation. Ces deux phases semblent traduire que le phénomène d'hydratation se produit progressivement à deux niveaux au sein de la couche active de membranes.

Ensuite, une étude numérique a été menée sur l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes, afin de comprendre la relation existant entre les propriétés hydrauliques et la structure des couches actives des différentes membranes. Pour cela, le logarithme de la différence entre la perméabilité hydraulique à un instant t donné et la perméabilité après stabilisation ($\ln[10^{13} (L_p - L_{p\infty})]$) a été étudié en fonction du temps. Cette fonction a été calculée et représentée pour les six membranes. Les courbes obtenues montrent deux parties distinctes : une première partie se traduisant par une décroissance rapide suivie d'une évolution quasi linéaire. Ces observations ont permis de proposer une expression de l'évolution de la perméabilité hydraulique par la fonction $f(t) = \ln[10^{13} (L_p - L_{p\infty})]$ comme résultante de la somme de deux fonctions $f_1(t)$ et $f_2(t)$. La fonction $f_2(t)$ correspond à la phase initiale du conditionnement (diminution rapide de la L_p), la fonction $f_1(t)$ étant reliée à la seconde phase du conditionnement où la perméabilité hydraulique de la membrane évolue de façon plus lente. Dans cette publication, la fonction f_1 a été représentée par une fonction affine ($f_1(t) = at+b$) afin de mieux approximer la contribution quasi linéaire correspondant à la diminution lente de la représentation logarithmique de L_p jusqu'à la stabilisation. La décroissance rapide du logarithme de la L_p a été quant à elle exprimée par une fonction hyperbolique $f_2(t) = c/(d+t)$. Les paramètres a , b , c et d ont été déterminés par approximation numérique des courbes expérimentales par le modèle mathématique ($f(t) = f_1(t)+f_2(t)$). Au final, le conditionnement des membranes de Na-mordenite résultant de l'hydratation de la surface de la couche active des membranes, qui se produit en deux étapes, a été interprété tel que suit : la première étape a été attribuée à l'hydratation rapide de la surface des cristaux de mordenite (hydratation de la mésoporosité intercristalline décrite par la fonction f_2) [2] et la seconde étape à l'hydratation lente des pores de la mordenite (hydratation de la microporosité intracristalline décrite par la fonction f_1). La lenteur de la seconde phase d'hydratation de la mordenite qui se poursuit jusqu'à la stabilisation de la perméabilité hydraulique, peut être

attribuée à la présence du cation de compensation Na^+ dans les canaux des cristaux de la zéolithe. En effet, selon l'étude menée par Maurin et al. [3], le déplacement de ce cation du canal principal à un autre dépend du niveau d'hydratation du matériau. Il apparaît donc que les molécules d'eau prennent plus de temps à pénétrer dans ces canaux que dans la mésoporosité associée à l'empilement des cristaux de mordenite. D'autre part, la courbe obtenue pour la membrane TiO_2 montre une unique phase (hydratation lente des micropores), ce qui traduit l'absence de la mésoporosité dans la couche active de cette membrane.

Ces résultats ont été corroborés par une étude comparative réalisée sur l'ensemble des six membranes qui a montré que le volume microporeux (V_p) est proportionnel à la pente (b) de la contribution linéaire f_2 . Cette observation permet de conclure que la présence d'une microporosité dans des membranes minérales conduit à une stabilisation lente des propriétés hydrauliques des membranes (zéolithiques en particulier) lors de la phase de conditionnement. La présence d'une double porosité sur des membranes de ce type (mésoporosité couplée à une microporosité) peut être détectée de façon simple, au travers de l'observation de l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes lors de la phase de conditionnement.

Références bibliographiques

- [1] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, et S. L. Suib, « Synthesis of mordenite nanocrystals », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 19-26, janv. 2004.
- [2] J. C. Giuntini, J. M. Douillard, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, A. Nicolas, et F. Henn, « Aluminosilicate surface energy and its evolution upon adsorption using dielectric relaxation spectroscopy », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 423, n° 1-3, p. 71-75, mai 2006.
- [3] G. Maurin, R. G. Bell, S. Devautour, F. Henn, et J. C. Giuntini, « Modeling the Effect of Hydration in Zeolite Na⁺-Mordenite », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 12, p. 3739-3745, mars 2004.



International Chemical Engineering Congress 2013

Stabilisation of the water permeability of mineral ultrafiltration membranes: An empirical modelling of surface and pore hydration



Stabilisation de la perméabilité hydraulique de membranes minérales d'ultrafiltration : modélisation empirique de l'hydratation des pores et de la surface

Jacques Bikai^a, Lionel Limousy^{a,*}, Patrick Dutournié^a, Ludovic Josien^a, Walid Blel^b

^a Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M-UMR CNRS 7361), 3bis, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse cedex, France

^b Laboratoire de génie des procédés en environnement et agroalimentaire (GEPEA-UMR CNRS 6144), CRTT, 37, boulevard de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 February 2014

Accepted after revision 3 September 2014

Available online 20 November 2014

Keywords:

Na-mordenite membrane

Water permeability

Surface hydration

Micropore hydration

Conditioning step

Microporous volume

ABSTRACT

This work focuses on the study of the hydration phenomenon operating in Na-mordenite membranes during the conditioning step (stabilisation of filtration properties). First, experimental (filtration of pure water) tests are carried out immediately after putting the membrane in its casing and until the stabilization of the membrane permeation flux. The evolution of the hydraulic permeability shows that there are two separate steps during the conditioning of the membrane. A numerical approximation of the hydraulic permeability during the conditioning step was carried out. The first part of the equation expresses a fast decrease in the membrane's permeability during the beginning of the conditioning step (several hours). This behaviour is attributed to a surface hydration of the membrane and also to a modification of the crystalline framework. The second one is a slower phenomenon that takes place until the end of the conditioning step. It is attributed to the (intra-crystalline) hydration of micropores.

© 2014 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Ce travail porte sur l'étude de la phase de conditionnement de membranes céramiques (mordenite sodique ou TiO_2) et plus particulièrement sur le phénomène d'hydratation de la couche filtrante lors de sa mise en eau (stabilisation des propriétés de filtration). Le conditionnement des membranes est caractérisé par le suivi de leur perméabilité hydraulique lors de flux à l'eau, réalisés dès leur introduction dans le pilote d'UF/NF. L'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes étudiées comporte deux phases bien distinctes : la première consiste en une baisse rapide de la perméabilité

Mots clés :

Membrane Na-mordenite

Perméabilité hydraulique

Hydratation de la surface

Hydratation des micropores

Phase de conditionnement

Volume microporeux

* Corresponding author.

E-mail addresses: jacques.bikai@uha.fr (J. Bikai), lionel.limousy@uha.fr (L. Limousy), patrick.dutournie@uha.fr (P. Dutournié), walid.blel@univ-nantes.fr (W. Blel).

hydraulique et est attribuée à l'hydratation de la surface intercrystalline de la couche active de la membrane, la seconde, bien plus lente, est attribuée à la phase d'hydratation de la surface intra-cristalline de la couche filtrante. Une approche numérique a permis de mettre en évidence qu'il existe une corrélation entre la phase d'hydratation intra-cristalline et le volume microporeux de la couche active des membranes étudiées.

© 2014 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

Mordenite zeolites are often presented as catalytic materials [1] and they are also used as membrane layers for pervaporation or fuel cell applications [2]. The reason why mordenite is also used as a membrane is because zeolites present some interesting characteristics and properties, as for example uniform and molecular-sized pores, surface acidity, inter-crystalline porosity, hydrophobicity. Mordenite is a zeolite that has a low Si/Al ratio, with an ideal composition of the unit cell corresponding to $\text{Na}_8[\text{Al}_9\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Synthetic mordenite is characterized by a Si/Al ratio ranging from 5 to 10, which directly depends on the chemical composition of the reagents mixture. Mordenite was synthesised for the first time by Barrer et al. [3] in 1948, and it was used as a membrane active layer by Suzuki et al. [4] in 1990. Due to its composition, mordenite presents a hydrophilic behaviour and its catalytic properties directly depend on the Si/Al ratio related to Brønsted and Lewis acidities [5–7]. The Na–mordenite system presents uniform and molecular-sized pores and a surface negatively charged, which both induce a high retention of organic molecules and a particular selectivity for the filtration of salts [8]. In a previous work [9], we showed that Na–mordenite membranes could also be used for the separation of halide salt mixtures. These results were obtained with a Na–mordenite membrane synthesized by sol–gel methodology and impregnated onto a tubular ceramic alumina support. The active layer of the membrane presented a double porosity: mesopores (corresponding to the inter-crystallinity of the mordenite crystals) and nanopores (corresponding to the intra-crystalline porosity of the mordenite framework). We observed that the use of these membranes required a previous step, corresponding to the stabilization of the membrane permeability, obtained by the filtration of pure water at a constant transmembrane pressure and a constant temperature. As shown by Weber et al. with different ceramic membranes [10], the stabilization of membrane permeabilities, corresponding to the conditioning phase, depends on the filtration active layer and/or the support of the membrane.

The hydration phenomenon of mineral porous surfaces and more particularly those of mordenite is not trivial, and it has been little described in the literature. Especially, Demuth et al. [11] presented that the water molecule could be adsorbed in two different ways on an acid mordenite surface: the water molecule may be physisorbed at the Brønsted acid sites of the zeolite, and it can be also adsorbed after the formation of a hydroxonium cation (H_3O^+). Ab initio investigations showed that the physisorbed form is

stabilized by the existence of two hydrogen bonds, while the adsorption of the hydroxonium cation does not lead to a stable structure [11–13]. It may correspond more to a transition state than to a steady state of the water molecule on the mordenite surface. Maurin et al. [12] studied the hydration phenomenon in a Na^+ –mordenite zeolite by using the dielectric relaxation spectroscopy (DRS) methodology coupled with molecular dynamics simulations (MDS). They showed that Na^+ cations were situated half in the 8 T channels (small ones) and half in the 12 T channels (big ones). They simulated different hydration levels of the unit cell, from 1 to 24 water molecules. The results showed that, if the Na^+ cation located in the small channels was not affected by the presence of water, the mobility of the Na^+ cation situated in the main channel increased and that this cation was shifted to another position in the channel. Then, the mobility of this Na^+ cation increased a lot after the introduction of more than two molecules of water, leading to a weak interaction between this cation and the zeolite framework. These results [11,12] indicate that the water molecules may interact both with the zeolite surface and adsorb on different sites, but also with the Na^+ cations present in the channels (cation hydration).

Even if the diffusion rate of a nanoconfined water molecule remains low, it increases in nanopores by the complete destruction of the hydrogen-bonded networks, as presented by Zhu et al. [13]. The presence of Na^+ cations inside the mordenite pores is also important because water molecules may hydrate the Na^+ cations and also be physisorbed on the mordenite surface, as shown previously. In another work, Li et al. [14] showed that the hydraulic permeability of ceramic membranes could be predicted by the Carman–Kozeny equation at the steady state. Their results indicated that the hydraulic permeability is controlled by the pore size, the thickness and the porosity of the membrane. This result indicates that there is a relation between the membrane microstructure and the membrane permeability.

It is essential to note that before performing the filtration tests with the different Na–mordenite membranes, the permeation flux must be stabilized, which means that the membranes must be conditioned with water (surface hydration). This point is very important in order to reach the membrane permeation equilibrium. The phenomena that take part in Na–mordenite membrane surface stabilization are complex because many parameters must be taken into account. Only few works have studied and reported the evolution of the hydraulic permeability of mineral membranes during the stabilization phase (conditioning step) [10,15].

The purpose of this work is to study the hydration phenomena that operate during the conditioning step of

different ceramic membranes. Actually, the water permeation flux observed at the beginning of the membrane life is maximal, and stabilises at a lower value at the end of the conditioning step. The decrease of the permeation flux is significant in the first hours of the conditioning step and becomes lower after several hours. This observation can be interpreted by several hydration phenomena acting with different kinetics. During this work, we study the evolution of the membrane hydraulic permeability all along the conditioning step, and an empirical identification of the different hydration contributions is proposed in order to find some correlations between the active layer properties and the hydraulic permeability. Na–mordenite membranes that were prepared in the laboratory are conditioned as well as a commercial TiO_2 membrane, morphologic and textural properties of these membranes are also studied. This work is original, because there is no work that presents or explains the conditioning step of ceramic membranes and also the physical description of this phenomenon.

2. Experimental part

2.1. Materials

The Na–mordenite gel was prepared by the same way as that detailed by Hincapié et al. [16]. After obtaining the gel, a set of five Na–mordenite membranes was prepared by the impregnation of the gel inside different commercial alumina tubular supports (provided by Pall Exekia company, Bazet, France). The spin-coating method was carried out with the injection of 5 mL of the gel at 800 rpm, and then the rotation speed was increased to 1500 rpm (horizontal orientation of the rotating engine) to obtain a homogeneous gel layer all over the inlet tube surface. This procedure was chosen because the implementation was easy and not so expensive. The alumina tube used in this study present a length of 25×10^{-2} m and an internal radius of 3.5×10^{-3} m before the impregnation step. Then, a hydrothermal synthesis was carried out in an autoclave at 155 °C for 41 h. The protocol of preparation was verified on the membrane M4, and it showed both a good reproducibility of the conditioning process as well as a stabilised permeability.

A part of the gel prepared for each membrane was reserved to obtain at the same time Na–mordenite powder for characterizing the matter, which forms the membrane active layer. The membranes and the powders were simultaneously calcined between 300 °C and 500 °C for 4 h in a furnace. In the present study, five Na–mordenite membranes and a commercial one were studied, after calcination at different temperatures. All the experimental data are given in Table 1.

M1, M2, M3, M4 and M5 membranes have been fully prepared (gel, impregnation, hydrothermal synthesis and calcination) in our laboratory. M3, M4 and M5 membranes have been made according the same protocol than M1 and M2, except that the precursor used to prepare the gel was not the same (different mordenite sowing germs). Finally, M6 is an ultrafiltration (low cut-off: 1 kD) TiO_2 commercial membrane also supplied by the Pall Exekia company.

A Micromeritics ASAP 2000 apparatus was used to study the textural properties (microporous volume and

Table 1

References, nature and calcination temperatures of the different ceramic membranes used in this work.

References	Active layer	Temperature of calcination (°C)
M1-300	Na–mordenite	300
M2-400	Na–mordenite	400
M3-300	Na–mordenite	300
M4-400	Na–mordenite	400
M5-500	Na–mordenite	500
M6-400	TiO_2	400

surface area) of the different samples (Na–mordenite and TiO_2). Nitrogen adsorption experiments were performed at 77 K, the surface area was estimated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) methodology, while the microporous volume was estimated by the *t*-plot methodology. The structural and composition properties of the different Na–mordenite samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical X'Pert Pro diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ (1.542 Å) radiation and RTMS X'celerator detector. X-ray diffractograms were recorded from 5 to 90°. SEM observations of the membrane surfaces were performed using a FEI MEB FEG XL30 microscope. TiO_2 powder was supplied by the Pall Exekia Company in order to perform nitrogen adsorption experiments.

2.2. Methods

The experimental set-up utilized to follow the evolution of the membrane water permeability is a laboratory pilot-plant (TIA, Bollène, France) described in a previous work [17] (see Fig. 1). Water permeabilities are investigated by cross-flow rate experiments (constant flow rate of 700 L/h using a volumetric pump) at a pressure of 5 bar. The flow rate was measured with an electromagnetic flowmeter, pressure is controlled upstream and downstream of the membrane cage and is manually set. A constant temperature (25 °C) of the filtered water is maintained all along the filtration period. The feed tank of the experimental unit has a volume capacity of 5 L. The membrane water flux is achieved at a constant transmembrane pressure (5 bar) in order to follow the evolution of its hydraulic performances. The hydraulic permeability of the

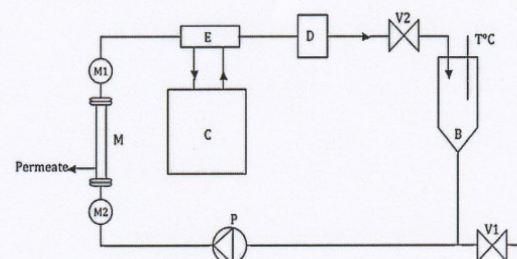


Fig. 1. Description of the ultrafiltration/nanofiltration experimental set-up used in this work. B: feed tank; C: frigorific unit; D: flowmeter; E: counter-current heat exchanger; M: membrane; M1 and M2: manometers; P: volumetric pump; V: waste outlet gate; V2: pressure control gate.

different membranes is directly extracted from equation (1):

$$J_v = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad (1)$$

where J_v ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) is the water flux, L_p ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$) is the hydraulic permeability, μ is the dynamic viscosity (Pa·s) of pure water and ΔP (Pa) the applied transmembrane pressure.

Ultrapure water is used during the conditioning step, in order to avoid the development of a biofilm, which could

also strongly modify membrane permeability. In order to verify that no contaminant was present during the conditioning step, we also introduce square alumina platelets (4 cm^2) in the feed tank, which were analysed by confocal microscopy at the end of the conditioning step. For each experiment, we did not observe the presence of bacteria on the alumina sample.

3. Results

The different samples of Na–mordenite obtained by the sol–gel method ($3.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18.6 \text{ SiO}_2 \cdot 481.7 \text{ H}_2\text{O}$) are

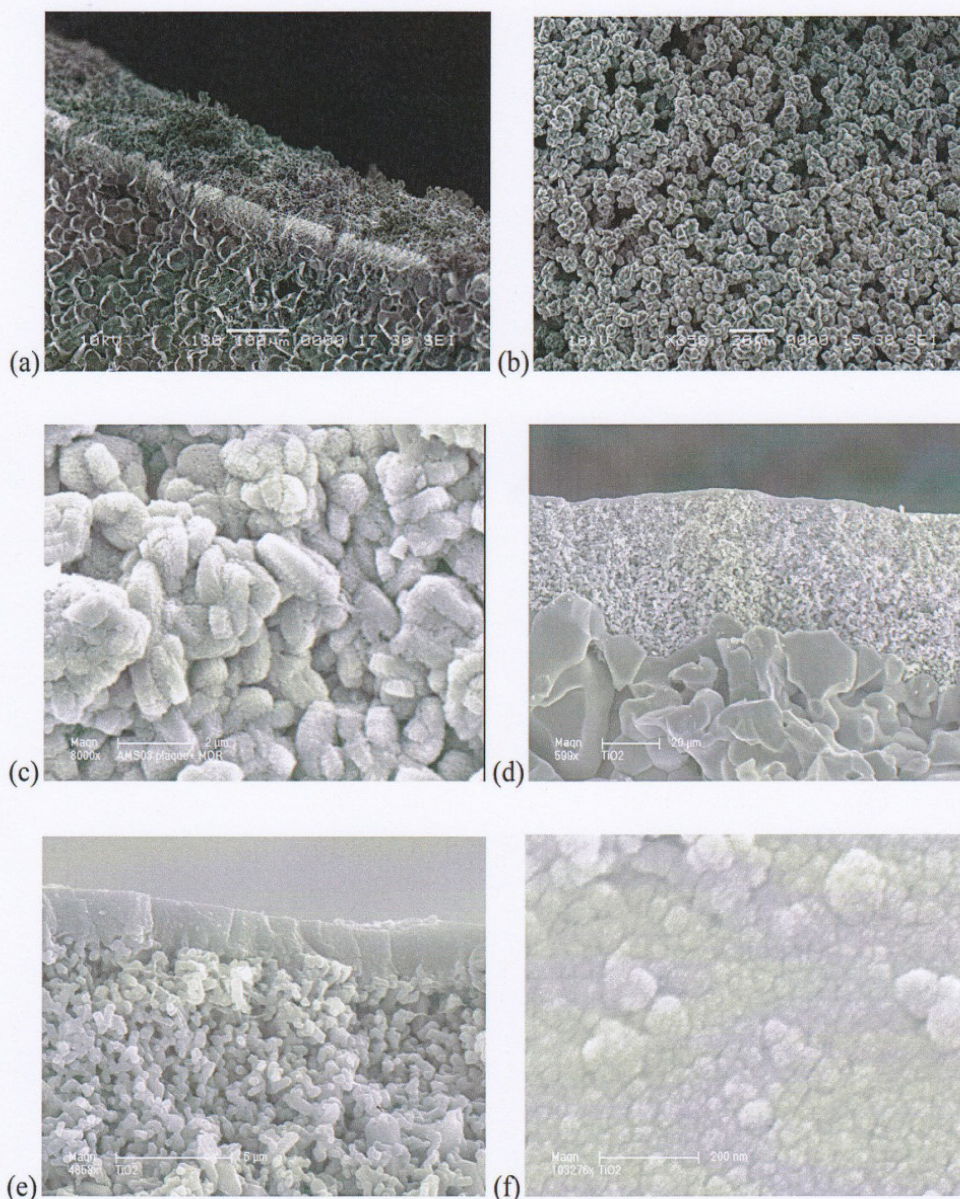


Fig. 2. SEM observations: (a) cross section of the Na–mordenite membrane, (b) and (c) agglomeration of Na–mordenite crystals at the surface of the membrane with different enlargements, (d) cross section of the commercial TiO_2 membrane, (e) observation of the commercial TiO_2 membrane thickness, (f) agglomeration of TiO_2 nanoparticles at the surface of the commercial TiO_2 membrane.

analyzed by X-ray diffraction (XRD) before the calcination step in order to control the structure and the crystallinity of the zeolite. The reflection intensities observed on the XRD patterns (not shown here) obtained with the different Na-mordenite samples confirm the presence of a structure corresponding to mordenite (22.3° ; 25.7° ; 26.3° ; 27.9° ; 30.8°). SEM photograph (Fig. 2a) shows a cross section of a Na-mordenite membrane. The active layer is 80–100- μm thick (upper layer in Fig. 2a). Fig. 2b and c correspond to enlargements of the membrane's active layer as observed in Fig. 2a. They show an agglomeration of Na-mordenite crystals, whose sizes are close to 2 μm in length and 0.5 μm in width. Finally, Fig. 2d and e show a cross section of the TiO_2 commercial membrane, which presents a very thin active layer (2 μm of thickness) recovering the surface of the alumina macroporous support (three alumina layers presenting different porosities). A SEM photograph of the TiO_2 surface (Fig. 2f) indicates that this surface consists of an agglomeration of spheroidal particles with diameters from 20 to 80 nm.

The textural properties (BET and BJH methods) were carried out with the five Na-mordenite powders [18] as well as with the TiO_2 powder (not shown) by nitrogen adsorption experiments. For the different Na-mordenite samples, we obtained a H4 type isotherm corresponding to solids consisting of an agglomeration of particles (see Fig. 2b and c) with uniform pore shape. The isotherm of TiO_2 (type H2) corresponds to the agglomeration of spheroidal particles having pores with uniform shape and size, which was previously observed by SEM. From these results, we extracted the textural properties of the different membrane layers, which are presented in Table 2.

The significant difference of specific surface areas and hydraulic permeabilities between membrane 1 and 2 can be explained by a difference of agitation time during the preparation of the gel. There is a slight decrease in these values after the treatment (surface area of $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ before the thermal treatment). The surface area of Na-mordenite comes from the existence of both external and porous surfaces. The Na-mordenite porosity is associated to the presence of micropores (diameter < 2 nm) and mesopores ($2 < \text{diameter} < 50\text{ nm}$), corresponding to the intra and inter-crystallinity of the Na-mordenite crystals respectively. This result was expected, while SEM photographs and nitrogen adsorption experiments showed that the Na-mordenite layers consist in an agglomeration of

Table 2

Textural properties of the different membrane layers obtained by nitrogen adsorption and hydraulic permeabilities obtained after the conditioning step (stabilized values).

References	Specific area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Mean pore radius (nm)	Microporous volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Hydraulic permeability ($10^{-14}\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}$)
M1-300	175.4	15.5	0.089	2.96
M2-400	261.5	17.3	0.139	4.6
M3-300	31.5	17.6	0.020	0.78
M4-400	19.8	8.4	0.160	5.6
M5-500	14.3	15.1	0.050	5.34
M6-400	231	3.8	0.019	4.4

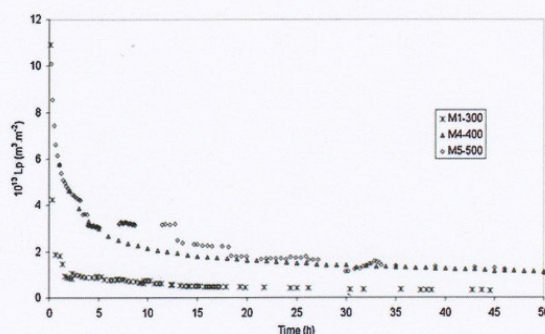


Fig. 3. Evolution of the hydraulic permeability according to time during the conditioning step performed at 25°C for three different Na-mordenite membranes calcined at 300°C (x), 400°C (Δ), 500°C (\circ).

small crystals, which generates a mesoporosity (inter-crystallinity).

First, the permeability of the different Na-mordenite membranes was stabilized during water permeation experiments. Figs. 3 and 4 show the hydraulic permeability evolution of respectively three Na-mordenite membranes and the TiO_2 membrane according to time.

Fig. 3 only shows three curves for the sake of clarity, but the shapes of the curves obtained with the last two membranes are similar. The hydraulic permeability of the Na-mordenite membranes decreases significantly at the beginning of the conditioning step and at the same time, that of the TiO_2 membrane decreases a little. Actually, the hydraulic permeabilities of all the Na-mordenite membranes are ten times lower than their initial values after the stabilization step.

It seems that there are two separate phases during the membrane stabilization process. First, a fast decrease of permeability is observed during the beginning of the conditioning step and second, it slows down, indicating a diffusive transfer. This behaviour may be explained by both the accessibility of water molecules to the Na-mordenite surface, and the reorientation of water molecules after their adsorption [9].

External and inter-crystalline surfaces may be more accessible than intra-crystalline ones for water molecules, then the hydration phenomena of Na-mordenite global surface must be described by the combination of two

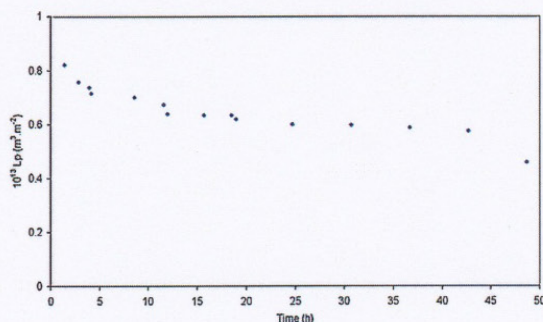


Fig. 4. Evolution of the hydraulic permeability according to time during the conditioning step performed at 25°C for the TiO_2 membrane.

parallel kinetics (Eq. (2)). In order to verify this hypothesis for each permeation experiment, we calculate:

$$\ln[10^{13}(L_p - L_{p\infty})] = \ln[10^{13}L_p^*] = f(t) \quad (2)$$

with L_p as the hydraulic permeability of the membrane at t and $L_{p\infty}$ as the hydraulic permeability of the membrane after stabilization ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$).

Fig. 5 shows the evolution of the hydraulic permeability (with a logarithm form) during the conditioning step for the membrane M1 calcined at 300 °C (as an example). This figure shows two parts: at the beginning of the conditioning step, we observe a fast decrease in the hydraulic permeability. After 1 to 5 h, the decrease of the hydraulic permeabilities slows down and becomes quasi linear with a low slope.

Taking into account this observation, the function $\ln(10^{13} L_p^*)$ is numerically approximated by a function (Eq. (3)), which results from two contributions: a linear one $f_1(t)$ and a second one $f_2(t)$ to fit the beginning of the conditioning step:

$$f(t) = f_1(t) + f_2(t) = (a + bt) + \left(\frac{c}{d+t}\right) \quad (3)$$

Table 3 shows the different values obtained for the parameters a , b , c and d of equation (3) for all the experiments carried out. With regard to these results, all the stabilization curves can be well approximated by the same equation, which is the sum of two contributions.

Fig. 6 presents the experimental points and the fitted data calculated with equation (3) for two membranes and the simulation curves obtained with the two contributions. The non-linear contribution $f_2(t)$ describes the first part of the stabilization curve (first hour of the conditioning part), $f_1(t)$ describes the linear contribution corresponding to the last part of the curve, and the sum of $f_1(t)$ and $f_2(t)$ allows the description of the non-linear part (from 1 to 5 h).

It seems that $f_2(t)$ represents rapid hydration phenomena that should be a surface hydration of Na-mordenite membrane, including both external and mesoporous (inter-crystalline) surfaces, and also the reorientation of the Na-mordenite crystals [19]. The function $f_1(t)$ describes the slow-acting phenomena of hydration as the hydration of the intra-crystalline structure of the

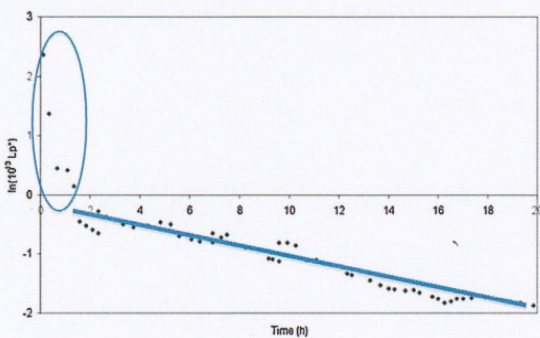


Fig. 5. Evolution of the logarithm of the hydraulic permeability according to time during the conditioning step performed at 25 °C for a Na-mordenite membrane (M1) calcined at 300 °C.

Table 3

Best-fitted parameters a , b , c , d of equation (3) obtained for the different membranes.

Membranes/parameters	a	b	c	d
M1-300	-0.3	-0.075	0.6	0.15
M2-400	-0.02	-0.115	1.76	0.5
M3-300-400	-0.97	-0.025	5	0.7
M4-400	0	-0.1	0.67	0.34
M5-500	1.23	-0.042	0.74	1.35
M6-TiO ₂	-1.5	-0.018	0.8	0.34

Na-mordenite membrane, which is longer, maybe because of the presence of Na^+ cations in the cavities of the crystal lattice. Actually, Maurin et al. [20] have shown by atomistic simulation, that there are different cation (Na^+) behaviours. The cations situated in the main channels of mordenite are progressively extracted from their initial sites upon hydration. The cation displacements from their initial sites are function of the hydration level of the material. In the same way, Yamazaki and Tsutsumi [21] concluded that the crystal layer formed in the initial stage of the synthesis of the mordenite membrane contains deformed pores capable of exclusively adsorbing water.

For the TiO_2 membrane, the function $f(t)$ is quasi linear $\approx f_1(t)$, with a little slope. As it is able to anticipate for the TiO_2 membrane, there are no inter-crystalline surfaces and, consequently, the surface hydration phenomena are much lower than for Na-mordenite membrane. Only the intra-crystalline hydration phenomenon

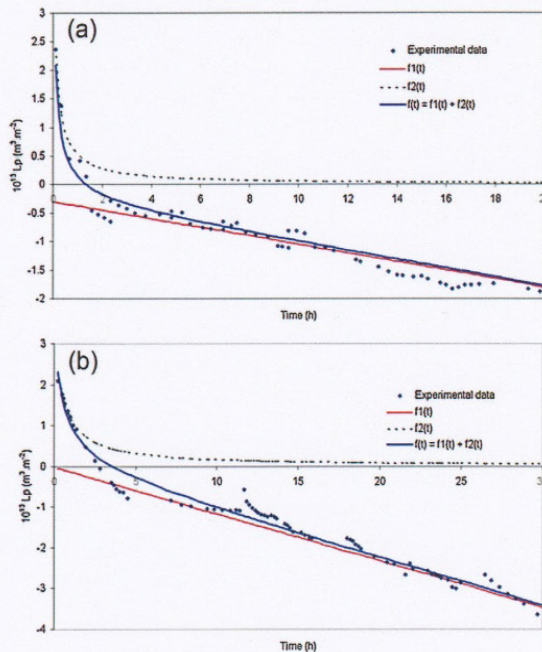


Fig. 6. (Color online.) Experimental and simulated curves obtained with the equation (3) and the two contributions [$f_1(t)$ and $f_2(t)$] for, respectively, (a) an Na-mordenite membrane calcined at 300 °C (M1) and (b) an Na-mordenite membrane calcined at 400 °C (M2).

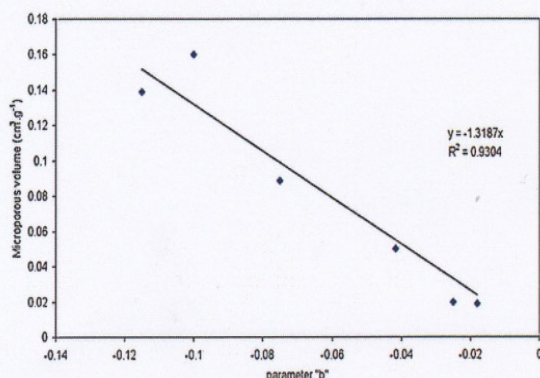


Fig. 7. Representation of the best-fitted parameter b according to the active layer microporous volume of the different membranes.

operates without the presence of the compensation cation (with different behaviour), but in greater pores.

The expression of the evolution of L_p^* according to time allows the identification of the different parts of the equation, which corresponds to the hydration of the Na-mordenite membrane. Equation (4) is the exponential form of equation (3):

$$L_p^* = 10^{-13} e^a e^{bt} e^{\frac{c}{d+t}} \quad (4)$$

where $10^{-13} e^a$ is the initial hydraulic permeability of the non-hydrated membrane, e^{bt} is the contribution of intra-crystalline hydration to the hydraulic permeability loss, $e^{\frac{c}{d+t}}$ is the contribution of surface hydration to the hydraulic permeability loss.

The comparison between these contributions and the results obtained with nitrogen adsorption experiments shows that the contribution relative to pore hydration is proportional to the microporous volume.

Fig. 7 shows the estimated parameter b and the microporous volume of all the studied membranes. These six points are quasi lined up. The best linear fit is a straight line with a slope equal to $-1.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and an interception equal to 0. These results are in good agreement with the suggestion previously done. Actually, the contribution of the pore hydration to the loss of permeability must be directly proportional to the microporous volume.

4. Conclusions

The hydration of the zeolite surface is an important point, especially when it is used as a filtration material. This study shows that due to their specific structure and composition, Na-mordenite membranes need a long time to be stabilized. First the surface and the porous surfaces are hydrated. Water seems to diffuse very slowly in the

intra-crystalline structure of Na-mordenite. This phenomenon may be identified with a numerical approach by fitting the experimental data of the hydraulic permeability with an algebraic function that is defined as the sum of three contributions, which respectively represent the initial hydraulic permeability of the membrane, the loss of hydraulic permeability due to surface hydration, and the loss of hydraulic permeability due to the hydration of the intra-crystalline structure of the zeolite. Moreover, the contribution of hydraulic permeability loss due to pore hydration seems to be directly proportional to the microporous volume obtained by nitrogen adsorption experiments. This last observation allows us to envisage the estimation of the microporous volume of the zeolite membranes by studying water permeability evolution during the conditioning step.

Acknowledgements

The authors are grateful to Mulhouse Alsace Agglomération (M2A) for supporting this research and financing the filtration unit set-up.

References

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559.
- [2] C. Yoonoo, C.P. Dawson, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, *J. Membrane Sci.* 369 (2011) 367.
- [3] R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* 127 (1948) 2158.
- [4] K. Suzuki, Y. Kizoyumi, T. Sekine, K. Obata, Y. Shindo, S. Shin, *Chem. Exp.* 5 (1990) 793.
- [5] M. Lefrançois, G. Malbois, *J. Catal.* 20 (1971) 350.
- [6] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985.
- [7] A. Alberti, *Zeolites* 19 (1997) 411.
- [8] J. Caro, M. Noack, *Adv. Nano. Mater.* 1 (2010) 1.
- [9] E. Chevreau, L. Limousy, P. Dutournié, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4003.
- [10] R. Weber, H. Chmiel, V. Mavrov, *Desalination* 157 (2003) 113.
- [11] Th. Demuth, L. Benco, J. Hafner, H. Toulhouat, *J. Quant. Chem.* 84 (2001) 110.
- [12] G. Maurin, R.G. Bell, S. Devautour, F. Henn, J.-C. Giuntini, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 154 (2004) 1606.
- [13] Y. Zhu, J. Zhou, X. Lu, X. Guo, L. Lu, *Microfluid Nanofluid* 15 (2013) 191.
- [14] W. Li, W. Xing, N. Xu, *Desalination* 192 (2006) 340.
- [15] C.E. Evans, R.D. Noble, S. Nazari-Thompson, C.A. Koval, *J. Membrane Sci.* 297 (2006) 521.
- [16] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zang, A. Sacco, S.L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 19.
- [17] E. Chevreau, N. Zouaoui, L. Limousy, P. Dutournié, S. Déon, P. Bourseau, *Desalination* 255 (2010) 1.
- [18] L. Limousy, P. Dutournié, E. Chevreau, *Microporous Mesoporous Mater.* 167 (2013) 133.
- [19] J.-C. Giuntini, J.-M. Douillard, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, A. Nicolas, F. Henn, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 71.
- [20] G. Maurin, R.G. Bell, S. Devautour, F. Henn, J.-C. Giuntini, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3739.
- [21] S. Yamazaki, K. Tsutsumi, *Adsorption* 3 (1997) 165.

**Chapitre IV : Modification des propriétés de surface de
membranes zéolithiques**

Publication 2 :

“Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by an alkaline solution”

*Ali Said, T. Jean Daou, Lionel Limousy, **Jacques Bikai**, Jalal Halwani Joumana Toufaily,
Tayssir Hamieh and Patrick Dutournié*

Materials Express, Vol. 5, No. 5, 2015

Résumé:

L'objectif de ce travail est d'étudier la modification des propriétés de surface d'une membrane minérale d'ultrafiltration (couche filtrante constituée par un agglomérat de cristaux de mordenite) suite à un traitement alcalin réalisé par filtration d'une solution de carbonate de sodium (6,6 mM ; pH 10,8 à 25 °C pendant 2h). Pour cela, des caractérisations physico-chimiques et des essais de mouillabilité ont été réalisés sur la surface active de ces membranes afin de comprendre les modifications et d'estimer la variation d'énergie de surface engendrée par le traitement alcalin.

De précédents travaux portant sur la filtration de solutions salines par des membranes zéolithiques de Na-mordenite [2-4] ont montré que des modifications significatives des propriétés de filtration des solutés ioniques se produisaient après un traitement alcalin. Notamment, les taux de rétention des sels (tels que NaCl, NaBr, NaI, NaF ou Na₂SO₄) sont passés, dans certains cas, de 0 à plus de 10 % suite à un traitement réalisé en présence de carbonate de sodium. Les auteurs ont émis l'hypothèse de la formation de pseudo-sites de Lewis conduisant à l'augmentation de la polarité de surface suite au traitement alcalin de la membrane pour expliquer la modification des performances de filtration des membranes mordenite. Ils ont conclu que la modification de polarité de surface conduisait à une augmentation des interactions dipôle - dipôle (forces de van der Waals) entre les ions hydratés et les cristaux de Na-mordenite. Cependant, l'une des limites de cette étude étaient la difficulté de montrer expérimentalement la formation d'une couche ultrapolaire.

D'autres travaux antérieurs [5-7] ont montré qu'une modification du rapport molaire Si/Al de la mordenite sodique pouvait entraîner une augmentation de la cristallinité ou occasionner la création de défauts à la surface de la zéolithe. De telles modifications peuvent donc affecter significativement la nature des interactions entre la surface de la couche zéolithique et les molécules d'eau. Ces résultats préliminaires ont conduit à l'étude des propriétés de surface des couches de Na-mordenite avant et après le traitement alcalin.

Dans un premier temps, deux membranes de Na-mordenite ont été synthétisées en parallèle sur des supports tubulaires et plans en α -alumine (synthèse par méthode sol-gel développée par Hincapie et al. [1]). Ces dernières sont exclusivement destinées à la réalisation de caractérisations de surface (physico-chimiques et mouillabilité). Les supports en alumine

se présentent sous forme de plaques carrées $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (Rott, France). Les membranes tubulaires ont été utilisées pour les essais de filtration réalisés en présence de différentes solutions.

Des techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales et texturales de la couche de zéolithe synthétisée sur les supports plans. La diffraction de rayons X (DRX) a permis de vérifier la cristallinité et la pureté de la zéolithe obtenue. La morphologie des couches de mordenite sodique a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Des photographies obtenues par cette analyse ont révélées que les couches de mordenite sodique de 2 à 5 μm d'épaisseur sont constituées d'agglomérats de cristaux de Na-mordenite (dimension 0,5 à 2 μm) et recouvrent la totalité de la surface du support en alumine. Des analyses de fluorescence des rayons X effectuées sur les couches actives de Na-mordenite des membranes ont révélé une diminution du rapport molaire Si/Al avant et après le traitement alcalin. La manométrie d'adsorption/désorption d'azote a été effectuée afin de déterminer les propriétés texturales des membranes. Les isothermes obtenues de type I et IV, sont caractéristiques des matériaux micro et mésoporeux. De plus, la présence d'une hystérèse de type H4 confirme que la couche de mordenite est constituée d'agglomérats de cristaux sans phase amorphe, mettant ainsi en évidence la présence d'une porosité intercristalline (mésopores) et d'une porosité intracristalline (microporosité issue de la structure des cristaux de Na-mordenite). Les résultats des analyses texturales obtenues sur ces mêmes membranes après un traitement alcalin sont identiques à celles obtenues avant le traitement, ce qui indique que le traitement alcalin n'a altéré que la surface des cristaux de mordenite.

Des caractérisations ont été effectuées sur la Na-mordenite synthétisée avant et après le traitement alcalin (sous forme de poudre ; synthèse identique réalisée en parallèle) de sorte à évaluer son effet sur les propriétés électrostatiques de la zéolithe. En particulier, des mesures de potentiel zêta ont permis de constater une légère variation du point isoélectrique (PIE) de 0,7 à 2 avant et après le traitement alcalin. Cette augmentation du PIE semble être liée à la diminution du rapport molaire Si/Al traduisant une modification de l'acidité de surface de la mordenite sodique[8]. Des mesures du potentiel d'écoulement induit ont conduit à l'estimation de la charge électrique de surface en présence des solutions ioniques étudiées à pH natif. Cette charge électrique de surface reste inchangée avant et après le traitement alcalin et ce, quelles que soient les solutions ioniques étudiées. Ces résultats montrent que les

modifications des propriétés de filtration des membranes suite au traitement alcalin ne peuvent pas être associées aux charges électriques de surface.

Des tests de mouillabilité ont été réalisés sur les couches actives des membranes planes de mordenite sodique via des mesures d'angles de contact avec 3 solvants polaires : l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol. Ces expériences ont montré une diminution de l'angle de contact après le traitement alcalin. Ceci s'explique par l'augmentation de l'hydrophilicité de surface de la couche de Na-mordenite causée par une désilication partielle de la surface de la couche zéolithique (diminution du rapport molaire Si/Al). La méthode OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble)[9] a été utilisée pour évaluer les composantes polaires et apolaires de la tension superficielle. L'équation 66 (voir § 5.6.5 du chapitre 1) a été résolue en prenant en compte les 3 angles de contact mesurés à partir des 3 liquides polaires. Les résultats montrent une augmentation de la composante polaire (de 69,4 à 74,9 mN.m⁻¹), tandis que la composante apolaire reste faible et sensiblement constante. À partir de ces essais, une estimation de l'énergie libre d'interaction entre l'eau et la surface du matériau membranaire a été faite avant et après le traitement alcalin, pour comprendre l'influence du traitement sur les propriétés de sélectivité des membranes de Na-mordenite.

La communauté scientifique s'accorde sur le fait que l'équilibre de partage aux interfaces (égalité des potentiels chimiques généralisés dans la solution et dans la solution dans le pore) dépend de trois phénomènes d'exclusion : les effets stériques, les effets électriques et les effets diélectriques (ΔW_i). Les modifications observées suite au traitement alcalin ont été attribuées à une modification des effets diélectriques. Afin de les modéliser, bon nombre d'auteurs expriment ces effets par une diminution apparente et effective des propriétés de solvation du solvant dans le pore. La détermination expérimentale directe de ces effets diélectriques est actuellement impossible et certains auteurs ont développé des techniques d'estimation indirecte comme des modèles de connaissance simulant le transport de solutés à travers les membranes d'ultra et nanofiltration. Ils estiment ainsi les paramètres du modèle en approximant numériquement les résultats expérimentaux [3][10]. Dans ce travail, une estimation expérimentale indirecte de l'augmentation de la contribution des effets diélectriques est présentée et est comparée avec les estimations obtenues à partir du modèle numérique. Pour cela, les mesures d'angle de contact ont permis de calculer l'énergie d'interaction de surface via l'équation de Young-Dupré ($\Delta W_{\text{polaire}}$) (voir équation 65 au § 5.6.5 du chapitre 1). La contribution des effets diélectriques liée à la modification des

interactions de surface solvant/membrane a été estimée à partir de la variation de l'énergie libre d'interaction entre le solvant (eau pure) et la surface de la membrane de Na-mordenite avant et après le traitement alcalin ($\Delta G_{w,non-traité}$ et $\Delta G_{w,traité}$). L'ajout de cette contribution diélectrique dans l'équation de partage aux interfaces a permis de décrire l'évolution des performances de filtration de la membrane après le traitement alcalin.

Références bibliographiques

- [1] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, et S. L. Suib, « Synthesis of mordenite nanocrystals », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 19-26, janv. 2004.
- [2] E. Chevereau, L. Limousy, et P. Dutournie, « Use of Mordenite Surface Acidity Properties for the Selective Separation of Halide Salts: Modification of Dielectric Effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 7, p. 4003-4010, avr. 2011.
- [3] P. Dutournié, L. Limousy, W. Blel, S. Déon, et P. Fievet, « Understanding of Ion Transport in a Na-Mordenite Membrane: Use of Numerical Modeling To Estimate Surface-Solute Interactions in the Pore », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, n° 19, p. 8221-8227, mai 2014.
- [4] L. Limousy, P. Dutournié, et E. Chevereau-Landais, « Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: Physico-chemical aspects », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, p. 133-136, févr. 2013.
- [5] A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, et J. Santamaría, « The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 270, n° 1-2, p. 32-41, févr. 2006.
- [6] V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard, et J. Patarin, « Energetics: A New Field of Applications for Hydrophobic Zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, n° 33, p. 8129-8130, août 2001.
- [7] I. Khay, T. J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, et J. Patarin, « High Pressure Intrusion-Extrusion of LiCl Aqueous Solutions in Silicalite-1 Zeolite: Influence on Energetic Performances », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 8, p. 3935-3941, févr. 2014.
- [8] M. C. Duke, J. O'Brien-Abraham, N. Milne, B. Zhu, J. Y. S. Lin, et J. C. Diniz da Costa, « Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 68, n° 3, p. 343-350, août 2009.
- [9] Y. X. Zhuang et O. Hansen, « Correlation of Effective Dispersive and Polar Surface Energies in Heterogeneous Self-Assembled Monolayer Coatings », *Langmuir*, vol. 25, n° 10, p. 5437-5441, mai 2009.
- [10] A. Escoda, S. Déon, et P. Fievet, « Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 378, n° 1-2, p. 214-223, août 2011.



Copyright © 2015 by American Scientific Publishers
All rights reserved.
Printed in the United States of America

2158-5849/2015/5/451/006

doi:10.1166/mex.2015.1253

www.aspbs.com/mex

Surface energy modification of a Na-mordenite thin layer treated by an alkaline solution

Ali Said^{1,2}, T. Jean Daou¹, Lionel Limousy^{1,*}, Jacques Bikai¹, Jalal Halwani²,
Joumana Toufaily², Tayssir Hamieh², and Patrick Dutournié¹

¹University of Strasbourg (UDS), University of Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France

²Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences, Doctorate School of Science and Technology, Lebanese University, 21219, Lebanon

ABSTRACT

The determination of the surface free energy of zeolite membranes is a key parameter to determine the solutes affinity with the active filtration layer. Flat mordenite (MOR-type) zeolite membranes were synthesized on α -alumina platelets by deep coating methodology. These membranes have undergone an alkali treatment. Surface and textural characterizations were performed before and after the mild alkali treatment in order to evaluate the modifications of the zeolite structure, surface charge and polarity. Results showed that the mild alkali treatment increases the hydrophilicity of Na-mordenite surface. The OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble) method allowed following the variation of the polar component of the free energy due to the extraction of silicon atoms from the zeolite framework. These results contribute strongly in the understanding of mass transport in porous tubular ultrafiltration (UF)/nanofiltration (NF) zeolite membranes.

Keywords: Zeolite Membrane, Na-Mordenite Layer, Surface Polarity, Nanofiltration, Surface Free Energy.

1. INTRODUCTION

Membrane separation process was widely applied in water treatment applications and for the separation of valuable components present in solution. In particular, the development of low cut-off ultrafiltration membranes allowed the selective fractionation of high-added value molecules from aqueous solutions. Different materials were used as filtration layer: cellulose propionate polymer,⁽¹⁾ polysulfone,⁽²⁾ polyacrylonitrile,⁽³⁾ titania⁽⁴⁾ or zirconia.⁽⁵⁾ Recently, a low cut-off UF membrane with an active filtration layer consisting in an agglomerated zeolite crystal layer was developed and studied.⁽⁶⁾ Zeolites are aluminosilicate materials, which present specific properties such as surface acidity, variable hydrophilicity,

cationic exchange, good mechanical and chemical stabilities, and molecular pore size (0.4 to 1 nm). These properties prompted the development of zeolite-coated ceramic membranes for pervaporation, nanofiltration and reverse-osmosis applications.^(7,8) Thin zeolite membranes were more especially used for the desalination of salty water.⁽⁹⁻¹³⁾ However, the use of zeolite as filtration layer for low cut-off UF membrane was not extensively studied. Recently, the effect of alkali treatment on the selectivity of a Na-mordenite low cut-off UF membrane for aqueous solutions containing halogen anions has been examined.⁽¹⁴⁾ Experimental tests showed that the membrane was able to retain partially fluoride ions, while chloride, bromide and iodide ions were preferentially transmitted. Pyridine adsorption and infrared analysis indicated the formation of pseudo Lewis sites responsible of the modification of the membrane selectivity.⁽¹⁵⁾ The authors concluded

*Author to whom correspondence should be addressed.
Email: lionel.limousy@uha.fr

The aim of this present work is to measure the effect of the alkali treatment on the Na-mordenite surface properties. To achieve this goal, flat Na-mordenite membranes were synthesized by deep coating methodology. Then, the polar component of the surface energy before and after alkali treatment was evaluated. Zetametry measurements were also carried out on Na-mordenite powders to examine the evolution of the surface charge of Na-mordenite particles.

2.1. Membrane Preparation

2.2. Characterization

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structure and Morphology

Mater. Express, Vol. 5, 2015

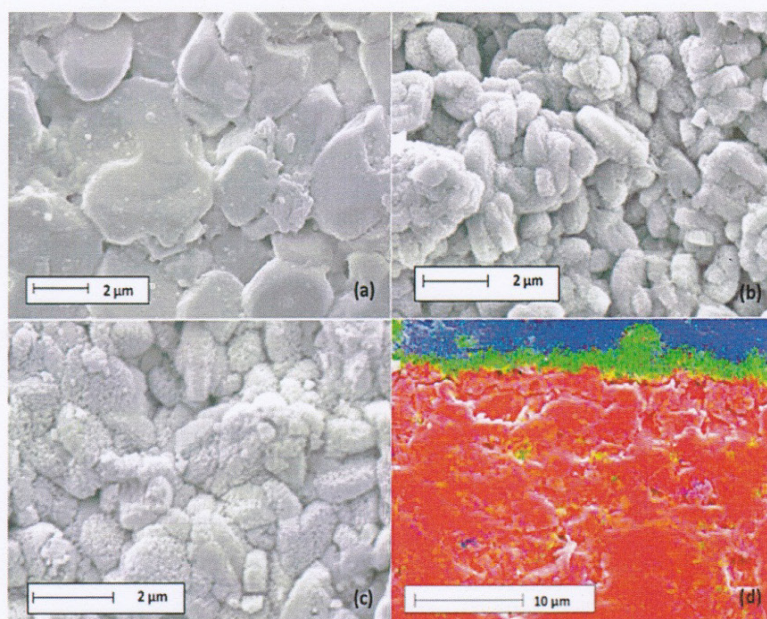


Fig. 2. SEM images of (a) the α - Al_2O_3 platelet surface, (b) the non treated Na-mordenite membrane, (c) the treated Na-mordenite membrane and (d) the non treated Na-mordenite membrane cross-section (SEM-EDX : red— α -alumina support, green—Na-mordenite, blue—polymer).

membranes. Additional reflection intensities corresponding to the α -alumina substrate are observed on the zeolite membranes XRD patterns. SEM images (Figs. 2(a)–(c)) indicate that agglomerates of Na-mordenite crystals recover the α -alumina platelet surface even after a treatment with the alkaline solution (Fig. 3(c)). The crystal shape is typical of mordenite,^(15,27) with crystal size ranging from 0.5 to 2.0 μm . Such result is in agreement with those obtained by Zhu et al.⁽²⁸⁾ SEM cross-section image of the membrane (Fig. 2(d)) indicates that the Na-mordenite layer thickness varies from 2 to 5 μm (green color). XRF measurements show that the Si/Al molar ratio

decreases slightly after the mild alkali treatment from 5.9 to 5.8 ($\text{pH} = 10.8$ at 25 $^\circ\text{C}$ for 2 h). This result proves that some Si atoms were extracted from the surface of the Na-mordenite crystals (local extraction) during the alkali treatment.⁽¹⁷⁾

Nitrogen adsorption measurements were performed on the α -alumina platelets coated or not with Na-mordenite as well as on the Na-mordenite powder obtained by coprecipitation during the hydrothermal step (not presented). In both cases, two α -alumina plates (coated or not) were introduced into suitable tubes for the substrate dimensions.

The adsorption/desorption isotherms of nitrogen are shown in Figure 3. It is seen that nitrogen is not adsorbed on the α -alumina substrate, which indicates the absence of microporosity or mesoporosity. According to the IUPAC classification,⁽²⁹⁾ isotherms obtained with the Na-mordenite coated plate are characteristic of microporous/mesoporous materials (types I and IV). Microporosity comes essentially from the intra-crystalline channels, while mesoporosity is due to the agglomeration of Na-mordenite crystals and therefore to the presence of inter-crystalline void spaces. This result is in agreement with the SEM observations and the previous results obtained on Na-mordenite tubular membranes.⁽¹⁴⁾ As expected, the volume of adsorbed nitrogen on the Na-mordenite powder was 106 cm^3/g STP (which corresponds to a microporous volume of 0.17 cm^3/g). This result confirms the absence of amorphous phase as expected with the XRD results. The adsorption-desorption isotherms obtained from the treated Na-mordenite plate (not shown

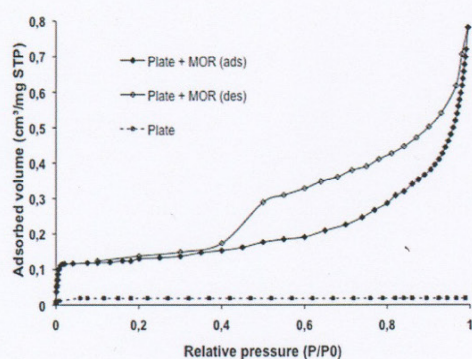


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 $^\circ\text{C}$ of the α -alumina plates coated with Na-mordenite (full lines) or not (dotted line).

here) give the same result as the non-treated samples. Hence, no significant textural modification is detected after the mild alkali treatment. This result confirms that there is only a local modification of the Na-mordenite crystal, especially at the crystal surface.

3.2. Physicochemical Properties

Zetametry measurements were carried out in order to observe the influence of the alkali treatment on the surface charge and the isoelectric point (IEP) of Na-mordenite layer (Fig. 4). The decrease of the Si/Al molar ratio leads to a gap of the IEP toward higher pH value (from 0.7 to 2), indicating an increase of the Na-mordenite surface basicity. At the same time, the absolute value of the zeta potential decreases after the alkali treatment, as expected for a lower Si/Al molar ratio.⁽⁹⁾ Results obtained from the streaming induced potential measurements show that no significant modification of the surface charge at pH close to neutrality (-62.5 compared to $-64.3 \mu\text{eq g}^{-1}$ after the treatment) is observed after the alkali treatment. This result indicates that the modification of Na-mordenite membrane selectivity after the alkali treatment is not attributed to the net surface charge modification of the Na-mordenite crystals.

The contact angles obtained on the membrane surfaces with a water droplet (Table I) show that the surface of the Na-mordenite is more hydrophilic after the alkali treatment. This result is attributed to the decrease of Si content at the surface of the zeolite, as previously shown by Li et al.⁽³⁰⁾ The use of three different solvents allows the determination of the Na-mordenite energy density using the OWRK methodology. The polar component increases significantly after the alkali treatment (from 69.4 to 74.9 mN/m) while the dispersive component remains constant. Such behavior is attributed to the formation of pseudo Lewis extra-framework sites at the Na-mordenite surface as shown previously.⁽¹⁴⁾ Hence, this result confirms the hypothesis of the modification of the Na-mordenite membrane layer resulting from the appearance of an ultra-polar layer over the surface of the Na-mordenite crystals.⁽⁶⁾

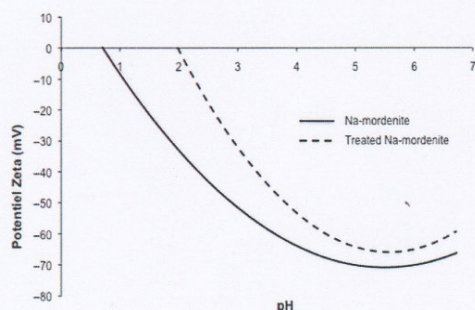


Fig. 4. Evolution of the zeta potential (mV) as a function of the pH of the non-treated Na-mordenite sample (full line) and the treated Na-mordenite sample (dotted line).

Therefore, the mild alkali treatment induces an increase of the surface polarity of the membrane.

3.3. Surface Energy

The main objective of this work was to develop a methodology to measure the surface free energy of zeolite membranes in order to quantify the polar and apolar energy densities. These parameters can be used to improve the transport model developed by Dutournie et al.^(16,31) The extended Nernst Planck equation is used in this model. The flux of each ion is described as the sum of convective, diffusive and electro-migrative contributions Eq. (1):

$$j_i(x) = -c_i K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{d[\ln \gamma_{i,p}]}{dx} - K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i K_{i,d} D_{i,\infty} F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i V \quad (1)$$

At the interface of the membrane and the solution, on both side of the membrane, the equality of generalized chemical potentials takes account the molecular interactions as well as steric, electric and dielectric effects Eq. (2):

$$\frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,p}} \phi_i \exp(-\Delta W_i) \exp\left[\frac{-z_i F}{RT} \Delta \psi_D\right] \quad (2)$$

Previous investigations showed that steric and electric contributions could not be responsible of the selectivity modifications observed after the alkali treatment.⁽¹⁴⁾ These modifications were attributed to the evolution of the dielectric effects. In particular, the dielectric contribution (ΔW_i) integrates: confinement inside the pore, nature of the filtration material, distortion of the electric field, solvent properties, ion-ion interactions. The mass transfer model, and especially the dielectric contribution, was first modified in order to take into account the low energy repulsions induced by the Van der Waals forces, and more particularly by the Keesom forces, which were strongly modified after the alkali treatment of the Na-mordenite surface. The results presented in this work promote the improvement of the mass transport model developed by Dutournie et al.^(16,31) The interaction between the solvent and the surface of the membrane corresponds to another description of the dielectric effect, which could be integrated in Eq. (2) by introducing the contribution of the surface tension via the equation of Young Dupré Eq. (3):

$$\Delta G_w = -A_{ws}(1 + \cos \theta) \sigma_w \quad (3)$$

After the alkali treatment, there is a modification of the surface interaction energy due to the evolution of the surface tension, that can be integrated in Eq. (2) by taking into account the variation of the surface interaction energy Eq. (4):

$$\Delta W_{\text{polar}} = \frac{\Delta G_{\text{wtreated}} - \Delta G_w}{k_B T} \quad (4)$$

with $\Delta G_{\text{wtreated}} = -A_{ws}(1 + \cos \theta_{\text{treated}}) \sigma_{\text{wtreated}}$

Table I. Dispersive and polar surface energies of the non-treated and treated Na-mordenite membranes obtained at 25 °C with the OWRK methodology after contact angle measurements performed with three different solvents (water, ethylene glycol, glycerol).

	Contact angle (°)			OWRK methodology			
	Water	Ethylene glycol	Glycerol	Surface energy (mN/m)	Dispersive component (mN/m)	Polar component (mN/m)	Correlation coefficient
Na-Mor	18.6	20.4	33.1	72.3	2.8	69.4	0.963
t-Na-Mor	9.5	15.2	23	77	2.5	74.9	0.978

Then, Eq. (2) becomes:

$$\frac{c_i}{C_i} = \frac{\gamma_{i,s}}{\gamma_{i,p}} \phi_i \exp[-(\Delta W_i + \Delta W_{\text{polar}})] \exp\left[\frac{-z_i F}{RT} \Delta \psi_D\right] \quad (5)$$

The resolution of Eq. (5) needs the calculation of the surface interaction energy via the Young Dupré equation (Eq. 3). As an example, if we consider the results obtained by Dutournié et al.¹⁶ with a Na-mordenite membrane before and after the surface treatment with a carbonate solution, the resolution of Eq. (5) for the filtration of a NaCl solution (3.4 mM) leads to the following results: —before the alkali treatment: no rejection of NaCl leads to the best fitted results of the modeling (Eqs. (1) and (5) in both side of the membrane) to a value of $\exp(-\Delta W_i) = 1$ and a surface charge estimated between -2.3 and 0 eq m^{-3} —after the alkali treatment, calculations performed with Eqs. (3) and (4) give: $\exp(-\Delta W_{\text{polar}}) = 0.88$ —after the alkali treatment, the maximal NaCl rejection rate is close to 10%: the best fitted parameters of the modeling (Eqs. (1) and (5) in both side of the membrane) lead to values ranging from 0.86 to 0.89 for $\exp[-(\Delta W_i + \Delta W_{\text{polar}})]$ and to values from -3 to 0 eq m^{-3} for the electrical charge (X_d)

By this way, we show that the introduction of the surface interaction energy in the partitioning equilibrium equation (equality of chemical potentials at the interface: Eq. (5)) is able to describe the rejection rate of ionic solutes in ceramic membranes after the modification of the membrane surface properties.

4. CONCLUSION

The contribution of surface polar energy to the modification of a Na-mordenite membrane selectivity is evidenced through the combination of synthesis methodology and characterizations. Na-mordenite was synthesized on flat α -alumina plates in order to reproduce tubular Na-mordenite membranes used in previous studies. SEM, XRD and nitrogen adsorption characterizations confirm that a continuous Na-mordenite film is obtained. This layer corresponds to the agglomeration of pure Na-mordenite crystals. The effect of the alkali treatment performed on a flat Na-mordenite membrane was evaluated using Zetametry and contact angle measurements. These analyses show that the extraction of Si atoms leads to a decrease of

the Zeta potential and to an increase of the Na-mordenite surface hydrophilicity. The polar energy density obtained from the OWRK method confirms the increase of the surface polarity of the Na-mordenite membrane. In addition, the change of polar energy density confirms the influence of the surface polarity on the modification of the Na-mordenite membrane selectivity. The value corresponding to the polar energy density variation is a useful data required for the improvement of the pore transport model, as a new dielectric contribution in the pore.

References and Notes

1. S. Khan, A. K. Ghosh, V. Ramachandran, and M. S. Hanra; Synthesis and characterization of low molecular weight cut off ultrafiltration membrane from cellulose propionate polymer; *Desalination* 128, 57 (2000).
2. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait; Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane; *J. Membr. Sci.* 325, 427 (2008).
3. I. C. Kim, A. G. Yun, and K. H. Lee; Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process; *J. Membr. Sci.* 199, 75 (2002).
4. P. Roy, T. Dey, K. Lee, D. Kim, B. Fabry, and P. Schmuki; Size selective separation of macromolecules by nanochannel titania membrane with self cleaning (declogging) ability; *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7893 (2010).
5. J. Etienne, A. Larbot, A. Julbe, C. Guisard, and L. Cot; A microporous zirconia membrane prepared by sol-gel process from zirconyl oxalate; *J. Membr. Sci.* 86, 95 (1994).
6. E. Chevereau, L. Limousy, and P. Dutournié; Use of mordenite surface acidity properties for the selective separation of halide salts: Modification of dielectric effects; *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 4003 (2011).
7. E. Hoek and A. Jawor; Nanofiltration separations, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, New York (2004), Chap. 197.
8. M. T. M. Pendergast and E. M. V. Hoek; A review of water treatment membrane nanotechnology; *Energy Env. Sci.* 4, 1946 (2011).
9. M. Duke, J. O'Brien-Abraham, N. Milne, B. Zhu, J. Lin, and J. Diniz da Costa; Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth; *Sep. Purif. Technol.* 68, 343 (2009).
10. M. Guisnet, V. Fouche, M. Belloum, J. P. Bournonville, and C. Travers; Isomerization of *n*-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts I. Influence of the silicon to aluminium ratio of the zeolite; *Appl. Catal.* 71, 283 (1991).
11. S. Van Donk, J. H. Bitter, and K. P. De Jong; Deactivation of solid acid catalyst for butene skeletal isomerisation: On the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits; *Appl. Catal. A.* 212, 97 (2001).
12. Y. Wang, Y. Kmiya, and T. Okuhara; Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite; *Water Res.* 41, 269 (2007).

13. Z. Chen, Y. Li, D. Lin, Y. Song, X. Ren, J. Lu, J. Yang, and J. Wang; Microstructural optimization of mordenite membrane for pervaporation dehydration of acid acetic; *J. Memb. Sci.* 411–412, 182 (2012).
14. L. Limousy, P. Dutournié, and E. Chevereau-Landais; Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: Physico-chemical aspects; *Microporous Mesoporous Mater.* 167, 133 (2013).
15. A. N. C. Van Laak, R. W. Gosselink, S. L. Sagala, J. D. Meeldijk, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong; Mesoporous mordenite obtained by sequential acid and alkali treatments—Catalysts for cumene production with enhanced accessibility; *Appl. Catal. A.* 382, 65 (2010).
16. P. Dutournié, L. Limousy, N. Zouaoui, H. Mahzoul, and E. Chevereau; Facilitated transport of monovalent salt mixture through ultrafiltration Na-mordenite membrane: Numerical investigations of electric and dielectric contributions; *Desalination* 280, 397 (2011).
17. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menedez, and J. Santamaria; The use of post-synthetic treatments to improve the pervaporation performance of mordenite membranes; *J. Memb. Sci.* 270, 32 (2006).
18. V. Eroshenko, R. Regis, M. Soulard, and J. Patarin; Energetics: A new field of applications for hydrophobic zeolites; *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8129 (2001).
19. I. Khay, T. J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, and J. Patarin; High pressure intrusion-extrusion of LiCl aqueous solutions in silicalite-1 zeolite: Influence on Energetic performances; *J. Phys. Chem. C* 118, 3935 (2014).
20. Z. E. Hughes, L. A. Carrington, P. Raiteri, and J. D. Gale; A computational investigation into the suitability of purely siliceous zeolites as reverse osmosis membranes; *Langmuir* 115, 4063 (2011).
21. J. Caro, S. Hocevar, J. Kärger, and L. Riekert; Intracrystalline self diffusion of H₂O and CH₄ in ZSM-5 zeolites; *J. Colloids Surf.* 6, 213 (1986).
22. A. Escoda, Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, and A. Szymczyk; Determining the dielectric constant inside pores of nanofiltration membranes from membrane potential measurements; *Langmuir* 26, 14628 (2010).
23. N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, and D. Faye; Key steps influencing the formation of ZSM-5 films on aluminum substrates; *Microporous Mesoporous Mater.* 152, 1 (2012).
24. B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zang, A. Sacco, and S. L. Suib; Synthesis of mordenite nanocrystals; *Microporous Mesoporous Mater.* 67, 19 (2004).
25. L. Limousy, H. Mahzoul, L. Hamon, and B. Siffert; Determination by zetametry and streaming induced potential measurements of the amounts of catalyst precursors necessary to saturate a support; *Colloids Surf. A.* 181, 91 (2001).
26. Y. X. Zhuang and O. Hansen; Correlation of effective dispersive and polar surface energies in heterogeneous self-assembled monolayer coatings; *Langmuir* 25, 5437 (2009).
27. R. Zhou, Z. Hu, N. Hu, L. Duan, X. Chen, and H. Kita; Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media; *Microporous Mesoporous Mater.* 156, 166 (2012).
28. M. Zhu, S. Xia, X. Hua, Z. Feng, N. Hu, F. Zhang, I. Kumakiri, Z. H. Lu, X. Chen, and H. Kita; Rapid preparation of acid-stable and high dehydration performance mordenite membranes; *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 19168 (2014).
29. K. S. W. Sing, D. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska; Reporting physisorption data for gas/solid systems; *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
30. L. Li, N. Liu, B. McPherson, and R. Lee; Enhanced water permeation of reverse osmosis through MFI-zeolite membranes with high aluminium contents; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1584 (2007).
31. P. Dutournié, L. Limousy, W. Blel, S. Deon, and P. Fievet; Understanding of ion transport in a Na-mordenite membrane: Use of numerical modelling to estimate surface-solute interactions in the pore; *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8221 (2014).

Received: 15 December 2014. Revised/Accepted: 1 May 2015.

Chapitre V : Evolution des propriétés hydrauliques des membranes zéolithe par traitement alcalin

Publication 3 :

“Hydraulic Performance Modifications of a zeolite Membrane after an Alkaline Treatment: Contribution of Polar and apolar Surface Tension Components”

*Patrick Dutournié, Ali Said, T. Jean Daou, **Jacques Bikai** and Lionel Limousy*

Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2015, Article ID 524259, 7 pages

Résumé :

Cette troisième publication s'intéresse à l'évolution des propriétés hydrauliques de membranes zéolithiques suite à un traitement alcalin. Pour cela, une triple approche a été utilisée (expérimentale : tests de filtration d'eau pure, caractérisation : filtration d'un soluté neutre et mesures d'angles de contact, théorique : utilisation de la théorie de Lifschitz-van der Waals)

Chaque membrane utilisée est constituée d'un support tubulaire en α -alumine de 25 cm de long et de 7 mm de diamètre interne (Pall Exekia, Bazet, France) sur lequel une couche de mordenite sodique a été synthétisée par méthode hydrothermale selon le protocole développé par Hincapie [1].

Dans un premier temps, des tests de filtration à l'eau pure (conductivité $< 1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) ont été réalisés avec chaque membrane dans le but de déterminer la perméabilité hydraulique (L_p) par l'application de la loi de Darcy (voir §4.2.1 du chapitre 1). Au cours de ces tests, la pression transmembranaire a été fixée entre 1 et 6 bar, avec une vitesse de circulation de 500 L/h. La température a été maintenue constante pendant chaque manipulation (25°C). Ces expériences ont été réalisées avant et après un traitement alcalin.

Le traitement alcalin appliqué aux membranes de Na-mordenite a été réalisé par filtration d'une solution de carbonate de calcium à 6,6 mM, pH = 10,8 à la température de 25 °C et à une pression transmembranaire de 5 bar.

Les résultats obtenus montrent une diminution importante de la perméabilité hydraulique pour toutes les membranes après le traitement alcalin. Cette diminution a été également observée lors de tests supplémentaires de filtration d'eau pure réalisés dans les mêmes conditions que les précédents après un lavage acide / traitement alcalin sur l'une des membranes (M3). La reproductibilité de ces observations montre que ni un phénomène de colmatage, ni la formation d'un biofilm ne peuvent être responsables de cette chute de perméabilité hydraulique.

Des tests de filtration de la vitamine B12 ont été réalisés avec chaque membrane avant et après le traitement alcalin. Les rayons de pore moyen des membranes ont été estimés en utilisant la méthode indirecte basée sur l'exploitation du modèle de Nernst-Planck pour les

solutés neutres (détaillée au § 5.4.2 du chapitre 1). Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas ou peu de variation du rayon de pore apparent après le traitement alcalin. Ces résultats montrent que la modification des propriétés hydrauliques des membranes ne peut être attribuée à une diminution significative du rayon de pore suite au traitement alcalin. Des tests de mouillabilité (avec 3 solvants polaires) ont été effectués sur les couches actives des membranes. Les résultats montrent une diminution des angles de contacts et donc une augmentation de l'hydrophilicité de surface. En parallèle, des analyses de fluorescence X ont permis de constater une diminution du rapport molaire Si/Al à la surface des couches zéolithiques après le traitement alcalin (extraction d'atomes de silicium à la surface des cristaux). Ces observations indiquent que l'énergie d'interaction entre le solvant et la surface de la membrane peut être modifiée après le traitement. Ces modifications d'interactions entre la surface et le solvant conduisent à une augmentation des effets diélectriques dans le pore (ΔW_i). Dans un deuxième temps, une étude théorique a été réalisée pour comprendre et interpréter la diminution de la perméabilité hydraulique suite au traitement alcalin. Pour cela, le ratio ($J_{2,w}/J_{1,w}$) a été calculé entre les flux à l'eau pure avant ($J_{1,w}$) et après ($J_{2,w}$) le traitement alcalin, à partir des résultats expérimentaux obtenus pour les 5 membranes de Na-mordenite. Les valeurs du ratio $J_{2,w}/J_{1,w}$ obtenues sont comprises entre 0,56 et 0,9.

Un modèle de transport initialement développé pour les membranes denses et modifié pour exprimer le transport de l'eau dans des membranes poreuses [2] a été utilisé pour représenter le flux du solvant. Cette expression est fonction de l'énergie libre d'interaction (ΔG_w) entre la surface de la membrane et le solvant dans le pore. Cette énergie d'interaction représente la capacité d'attraction ou de répulsion d'une molécule de solvant par unité de surface d'un matériau.

Afin d'évaluer l'énergie d'interaction entre la surface de la couche active de la membrane et l'eau, nous avons utilisé la théorie des interactions de Lifshitz - van der Waals à l'état condensé [3]. Cette théorie, largement utilisée en microbiologie, permet d'interpréter les interactions attractives ou répulsives aux interfaces liquide - surface. Selon cette théorie, les interactions entre la surface membranaire et le solvant polaire résultent de la superposition de deux composantes distinctes : les interactions apolaires dites de Lifshitz - van der Waals (tension de surface, γ^{LW}) et les interactions polaires de type liaisons hydrogènes ou encore appelées interactions acide-base de Lewis (tension de surface, γ^{AB}). Cette dernière

composante des interactions surface/solvant dépend elle-même de deux contributions asymétriques : γ^+ (accepteur d'électron) et γ^- (donneur d'électron) [4].

L'énergie libre d'interaction ΔG dépend de l'angle de contact et de la tension de surface du matériau. Les tensions de surface ont été déterminées à partir des mesures d'angle de contact réalisées sur des couches actives des membranes planes de Na-mordenite (selon la méthode OWRK [5]). Pour cela, 3 liquides polaires, dont les composantes polaires et la composante apolaire de leur tension de surface (indice L) sont connues, ont été utilisés. Ces données ont été utilisées pour résoudre l'équation 66 (§ 5.6.5 du chapitre 1) afin de déterminer les composantes polaires et la composante apolaire des tensions de surface du matériau (indice s). La composante apolaire (Lifshitz-van der Waals) est faible et varie peu suite au traitement alcalin. Par contre les composantes de la contribution polaire de la tension de surface varient fortement après le traitement. En effet, initialement, la composante γ^- (donneur d'électron) est majoritaire (présence de doublets d'électrons sur les atomes d'oxygène). Après le traitement, la composante γ^+ (accepteur d'électron) augmente de manière importante alors que les autres varient peu. Ces résultats peuvent être interprétés par l'extraction d'atomes de silicium à la surface des cristaux de zéolithe, créant ainsi des défauts de surface. Ces défauts correspondent à des pseudo-sites acide de Lewis (groupement de type hydroxyle).

L'énergie libre d'interaction a été calculée en utilisant l'équation de Young-Dupré (voir § 5.6.5 du chapitre I) avant et après le traitement alcalin. A partir de ces valeurs le ratio $J_{2,w}/J_{1,w}$ a été estimé à 0,88 ce qui est comparable aux résultats expérimentaux. Ces résultats montrent que la modification de la chimie de surface du matériau impacte significativement les propriétés hydrodynamiques des membranes.

Pour conclure, la théorie de Lifshitz-van der Waals a été utilisée pour évaluer les composantes polaires et la composante apolaire de la tension de surface des couches actives des membranes de Na-mordenite via des mesures d'angle de contact avec des solvants polaires, avant et après un traitement alcalin. Cette étude a révélé que l'influence de la contribution polaire de la tension de surface est prépondérante. En particulier, le paramètre d'acceptabilité d'électrons des interactions de type acide-base augmente considérablement suite au traitement alcalin. L'ensemble de ces résultats a permis de remarquer que le traitement au carbonate de sodium a eu pour effet d'augmenter l'hydrophilicité de surface par

la création de micro-défauts sur la couche de zéolithe (extraction d'atomes de silicium présents à la surface des cristaux de mordenite). Ceci s'explique par l'augmentation de l'énergie libre d'interaction entre l'eau et la surface des membranes zéolithiques modifiant ainsi les propriétés hydrauliques de celles-ci.

Références bibliographiques

- [1] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, et S. L. Suib, « Synthesis of mordenite nanocrystals », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 67, n° 1, p. 19-26, janv. 2004.
- [2] J. Wang, Y. Mo, S. Mahendra, et E. M. V. Hoek, « Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 452, p. 415-425, févr. 2014.
- [3] C. J. van Oss, « Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 54, n° 1, p. 2-9, janv. 2007.
- [4] C. J. Van Oss, R. J. Good, et M. K. Chaudhury, « The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 111, n° 2, p. 378-390, juin 1986.
- [5] Y. X. Zhuang et O. Hansen, « Correlation of Effective Dispersive and Polar Surface Energies in Heterogeneous Self-Assembled Monolayer Coatings », *Langmuir*, vol. 25, n° 10, p. 5437-5441, mai 2009.

Research Article

Hydraulic Performance Modifications of a Zeolite Membrane after an Alkaline Treatment: Contribution of Polar and Apolar Surface Tension Components

Patrick Dutournié, Ali Said, T. Jean Daou, Jacques Bikaï, and Lionel Limousy

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-UMR CNRS 7361), Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, 3 bis rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

Correspondence should be addressed to Lionel Limousy; lionel.limousy@uha.fr

Received 7 December 2014; Revised 4 February 2015; Accepted 5 February 2015

Academic Editor: Peter Majewski

Copyright © 2015 Patrick Dutournié et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Hydraulic permeability measurements are performed on low cut-off Na-mordenite (MOR-type zeolites) membranes after a mild alkaline treatment. A decrease of the hydraulic permeability is systematically observed. Contact angle measurements are carried out (with three polar liquids) on Na-mordenite films seeded onto alumina plates (flat membranes). A decrease of the contact angles is observed after the alkaline treatment for the three liquids. According to the theory of Lifshitz-van der Waals interactions in condensed state, surface modifications are investigated and a variation of the polar component of the material surface tension is observed. After the alkaline treatment, the electron-donor contribution (mainly due to the two remaining lone electron pairs of the oxygen atoms present in the zeolite extra frameworks) decreases and an increase of the electron-receptor contribution is observed and quantified. The contribution of the polar component to the surface tension is attributed to the presence of surface defects, which increase the surface hydrophilicity. The estimated modifications of the surface interaction energy between the solvent (water) and the Na-mordenite active layer are in good agreement with the decrease of the hydraulic permeability observed after a mild alkaline treatment.

1. Introduction

Membrane processes are an interesting technology for the treatment or the separation of ionic and nonionic solutions. Many applications using membranes are commonly performed in industry as wastewater treatment [1], food-processing industry [2], or chemical and pharmaceutical operations [3, 4]. One of the challenges of these next years is to develop membranes with specific filtration properties (for ionic rectification [5]) able to have several functionalities or properties, as, for example, bactericidal properties [6]. For this, mineral membranes and specially zeolite ones are very interesting. Indeed, zeolitic membranes are selective in size and shape and display various relevant properties depending on the zeolite nature or chemical composition. Numerous previous studies have shown that changes in the Si/Al molar ratio and the internal or surface defects density have a significant effect on water interactions and transport with or within the zeolites [7–10].

The scientific community agrees to say that separation performances are functions of pore size, surface electric charge, and dielectric effects. These last ones deal with the confinement, the nature of the solvent, the nature of the surface, and the interactions between the solvent (or the solute) and the porous medium. The major difficulty is to measure and predict these effects. Indeed, the experimental estimation of these ones is not currently feasible. In many cases, they are estimated by indirect methods such as membrane potential experiments [11] or numerical investigations [12] obtained through the filtration of salt solutions with NF membranes. Nevertheless, the estimated result remains an average contribution (in the pore), acting on ionic solutes only.

Experimental results reported in the literature [13], which were obtained with zeolite membranes, show that these interactions can have a significant effect on membrane performances. Indeed, experimental tests carried out with ultrafiltration (low cut-off) membranes have shown that monovalent salts can be partially retained while an apolar solute (Vitamin B

12) is completely transmitted. These observations can neither be explained by steric or electric effects nor be explained by influence of confinement. From this observation, the membrane performances can be explained only by the interactions between the membrane surface, the solvent, and the solute.

The purpose of this work is to investigate the modifications of these interactions after filtration of an alkaline solution. For this, contact angle measurements are performed on a flat Na-mordenite membrane to estimate the apolar and polar components of the surface tension.

2. Experimental

2.1. Membrane Preparation. α -alumina plates ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) were purchased from Rott, France. Alumina tubular supports (length = $25 \times 10^{-2} \text{ m}$; internal diameter = $7 \times 10^{-3} \text{ m}$) were provided by Pall Exekia (Bazet, France). Pretreatment of the substrates (alumina plates or tubes) was fully described by Lauridant and coauthors [14] and consists in cleaning the substrates in an aqueous solution of detergent (Alconox, 3 g in 400 mL of distilled water) heated to 60°C for 1 h. They were then rinsed with distilled water, dried at 70°C , and cooled down to ambient temperature.

A gel of Na-mordenite was prepared according to the operating procedure detailed by Hincapie et al. [15]. Starting from this gel, Na-MOR tubular membranes were produced by seeded hydrothermal synthesis onto the alumina tubular support. The spin coating process was used for the impregnation of the gel on the internal surface of the alumina tubes. The impregnated alumina tubes were then transferred in a 500 mL Teflon lined stainless steel autoclave (Top Industrie, France) and heated at 150°C for 42 h. Five membranes were synthesized and calcined at different temperature (M1 at 300°C , M2 at 300 and then at 400°C , M3 and M5 at 400°C , and M4 at 500°C) for 2 h.

In the case of the flat membranes synthesis two plates vertically fixed on a PTFE (Teflon) holder were immersed into the as-prepared Na-MOR-type zeolite gel, placed in 48 mL Teflon lined stainless steel autoclave (Top Industrie, France), and heated at 150°C for 42 h. Na-mordenite crystals grew all over the surface of the plates and formed a homogeneous layer. These plates were used for contact angle measurements.

For comparison, a part of the gel was systematically reserved to produce Na-MOR-type zeolite powder. The flat and tubular membranes and the powder were simultaneously calcined between 300°C and 500°C for 4 h. Hereafter the different obtained tubular membranes will be defined by a number going from 1 to 5 depending on the calcination temperature (Table 1).

2.2. Filtration Test Experiments. The filtration tests are carried out using a laboratory pilot-plant (T.I.A., Bollène, France) described in previous works and Na-mordenite tubular membranes (described above) [12, 13]. Pure water filtration tests are performed by cross-flow rate experiments (constant flow rate of 700 L h^{-1}) for various transmembrane pressures (volumetric pump). The fluid flow is controlled by an electromagnetic flow meter and pressure is measured by two sensors upstream and downstream of the membrane and

the regulation is carried out by a manual valve. Experiments are carried out at 25°C . The volume of the water tank is 5 L. Pure water flux is measured for various transmembrane pressures (ΔP) in order to estimate membrane performances. Membrane hydraulic permeability can be expressed from a macroscopic point of view by

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} \Delta P, \quad (1)$$

where J_w is the flux of water through the membrane and μ is the dynamic viscosity of water.

The hydraulic permeability is assessed by pure water filtration tests before and after each alkaline treatment.

2.3. Contact Angle Experiments. Contact angle (θ) measurements are performed with an OCA 15EC goniometer from DataPhysics Instruments GmbH. The experiments are carried out with three different liquids (distilled water, glycerol, and ethylene glycol) in order to determine disperse and polar surface energies with the OWRK method (Owens, Wendt, Rabel, and Kaelble) [16]. All the plates are hydrated or put in contact with the alkaline solution (Na_2CO_3 , 6.6 mM, pH = 10.8) for 2 h at 25°C and then rinsed with distilled water to evacuate the carbonate ions, before being dried at 60°C for 48 h.

Supplementary experiments were performed with α -alumina plates without Na-mordenite to estimate the contribution of the support. All the experiments showed that the liquids immediately penetrate the porous medium due to the high macroporosity of the support. Then, the influence of the support on the measurement of the surface energy can be neglected.

2.4. Characterizations. The Si/Al molar ratio of the Na-mordenite layers coated on the plates was achieved by X-ray wavelength fluorescence (XRF) measurements, performed with a MagiX Philips (2.4 kW) apparatus. The morphology of the Na-mordenite crystals present at the surface of the α -alumina plates and the homogeneity and the thickness of the Na-mordenite layer were performed with a scanning electron microscope (Philips XL 30 FEG).

3. Results and Discussion

Previous investigations carried out with Na-mordenite membranes have shown that their filtration properties are deeply modified after an alkaline treatment. Indeed, no salt rejection was observed during filtration tests of pure salt-water solutions (5 mM of NaCl, NaF, Na Br, NaI, and Na_2SO_4). After the alkaline treatment (filtration of a 6.6 mM Na_2CO_3 solution at pH = 10.8 for 2 hours), ion rejection rates are more and less significant [13, 17].

In these works the modification of the membrane properties (in terms of salt rejections) was attributed to a modification of the surface polarity [18] and more precisely to the modifications of the van der Waals forces (London, Keesom and Debye interactions) and Lewis-Brønsted acid-base interactions. For short distances ($d < 10 \text{ nm}$), these interactions decrease with distance as d^{-2} [19] and as d^{-3}

TABLE 1: Evaluation of the hydraulic permeability from pure water filtration tests performed before and after an alkaline treatment.

Membrane	T calcination (°C)	Hydraulic permeability (m ³ m ⁻² memb.)	Nature of the treatment	Hydraulic permeability (m ³ m ⁻² memb.)	Ratio
M1	300	2.7E - 14	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	1.8E - 14	0.67
M2	300 & 400	8.8E - 15	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	7.6E - 15	0.86
M3	400	3.6E - 14	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	2.74E - 14	0.76
M4	500	5.3E - 14	NaOH—0.1 mM	4.77E - 14	0.90
M5	400	4.6E - 14	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	2.8E - 14	0.61
Tests performed after two acid [HCl—12 mM]/base treatments for M3					
M3	400	10.2E - 14	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	5.7E - 14	0.56
M3	400	5.0E - 14	Na ₂ CO ₃ —6.6 mM	3.9E - 14	0.78

beyond 10 nm [20, 21]. The investigation of the surface thermodynamics of acid-base interactions (Lewis-Brønsted) was recently performed by studying the surface acidity of Na-mordenite [22]. The results show a significant modification of the surface chemistry of the Na-mordenite crystals after the mild alkaline treatment explained by the transformation of some Brønsted surface sites [H][Al-Si-O] into pseudo-Lewis acid sites [Na+][Al-O-] after silicon extraction.

All these observations lead to the hypothesis that after the alkaline treatment, the surface polarity of the Na-mordenite crystals increases significantly. This should modify the transfer of pure solvent. In order to confirm the presence of significant interactions between water molecules and the surface of the Na-MOR-type zeolite crystals after the alkaline treatment, pure water filtration tests were carried out on different Na-mordenite tubular membranes. Figure 1 shows the experimental results obtained for two membranes (1 and 5) before and after the alkaline treatment. The slope of each experimental series corresponds to the hydrodynamic permeability (L_p) of the membrane.

Hydraulic permeabilities of different Na-MOR-type zeolite membranes are reported in Table 1. In the first part of Table 1, we present the evolution of the hydraulic permeabilities induced by an alkaline treatment performed just after the conditioning step [23]. At the bottom of Table 1 we show the evolution of the hydraulic permeability of M3 after two acid/base treatments (filtration of a HCl solution 1 mM during 2 hours, rinsing with pure water, and filtration of a sodium carbonate solution at a concentration of 6.6 mM). An estimation of the membrane pore radius has been systematically performed by filtration of a neutral compound (Vitamin B 12) after the alkaline treatments in order to observe an eventual modification of the pore size [24].

The results indicate systematically a drop of the hydraulic permeability without a decrease of the membrane porosity (constant rejection of VB 12) and, at the same time, we observe a partial rejection of the salts mentioned above after the alkaline treatment. It is known that an alkaline treatment could be at the origin of mesopore formation in zeolites when it is performed at high concentration [25, 26]. Nevertheless, the alkaline treatment we use is a mild one, which may only induce a modification of the mordenite surface crystals.

Some authors have used the extended solution-diffusion model to describe the volumetric flux obtained during the filtration of water. This model initially developed for nonporous

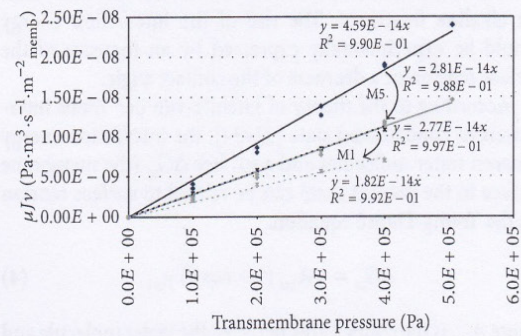


FIGURE 1: Extraction of the hydraulic permeabilities of different zeolite tubular membranes from the representation of the permeation flux versus the transmembrane pressure (membranes 1 (dotted lines) and 5 (full lines) before (black) and after the alkaline treatment (grey)).

membrane has been modified to describe the transfer of water through NF/RO porous membranes [27].

In this way, the volumetric flux can be expressed as for pure water by the following [28]:

$$J_w = \frac{K_d D_w^\infty \varepsilon}{\Delta x} (1 - \lambda_w)^2 \exp\left(-\frac{|\Delta G_w|}{k_B T}\right) \frac{V_w}{RT} \Delta P, \quad (2)$$

where $K_d D_w^\infty$ is the diffusion coefficient of water in the porous media, $\varepsilon/\Delta x$ the ratio between porosity and thickness of the active layer, $(1 - \lambda_w)^2 = (1 - r_w/r_p)^2$ the steric exclusion (ratio between stokes radius of water and pore radius), V_w the molar volume, ΔP the transmembrane pressure, R the gas constant, T the temperature, k_B the Boltzmann constant, and ΔG_w the water-membrane surface interaction energy.

There is no reason why the mild alkaline treatment leads to a decrease of the active layer thickness as well as the pore size distribution of the Na-mordenite layer (no modification of Vitamin B 12 transmission). The only way to explain the drop of permeability is a modification of the water-surface interaction energy. Indeed, the ratio of the water fluxes before ($J_{1,w}$) and after treatment ($J_{2,w}$) is given by

$$\frac{J_{1,w}}{J_{2,w}} = \exp\left(-\frac{(|\Delta G_{1,w}| - |\Delta G_{2,w}|)}{k_B T}\right). \quad (3)$$

TABLE 2: Apolar (Lifshitz-van der Waals) and polar (Lewis acid-base: electron-acceptor and electron-donor contributions) surface tension components (mN m^{-1}) for water, ethylene glycol, and glycerol.

	Water			Glycerol			Ethylene glycol		
	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}		γ_L^{LW}	γ_L^{AB}		γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	
		(γ_L^+)	(γ_L^-)		(γ_L^+)	(γ_L^-)		(γ_L^+)	(γ_L^-)
Jańczuk et al. [29]	21.8	25.5	25.5	33.6	9.89	22.3	31.5	5.98	11.6
Costanzo et al. [30]	21.8	25.5	25.5	34	3.92	57.4	29	3	30.1
Lee [31]	21.8	34.2	19	34	5.30	42.5	29	2.6	34.8

As $J_{1,w}$ is higher than $J_{2,w}$, it means that the interaction energy between water and the membrane surface has increased after the alkaline treatment. The rise of the interaction energy should be experimentally expressed by an increase of the surface tension or a decrease of the contact angle.

According to the theory of Lifshitz-van der Waals interactions in condensed state [32–34], the interaction energy between water molecules and a surface ΔG_w (the membrane surface in the present case) can be related to surface tension via the Young-Dupré equation:

$$\Delta G_w = -A_{ws} (1 + \cos \theta) \gamma_w, \quad (4)$$

where A_{ws} is the contact area between the water molecule and the membrane surface, γ_w is the apparent surface tension of water, and θ is the contact angle between the water drop and the Na-mordenite surface.

As it was previously described, these interactions are the sum of two components: the apolar Lifshitz-van der Waals interactions (LW) and the polar interactions due to the presence of hydrogen bonding [35]. The set of these interactions (hydrogen bonding) are often called Lewis acid-base (AB) interactions.

From this hypothesis, the apparent surface tension (or the interaction energy) can be expressed as the sum of two contributions:

$$\gamma = \gamma^{\text{LW}} + \gamma^{\text{AB}}. \quad (5)$$

If the apolar interactions (Lifshitz-van der Waals) are symmetrical, the polar interactions (AB) are essentially asymmetrical. To take into account this asymmetry, two polar components of the surface tension are defined: an electron acceptor γ^+ and an electron donor γ^- [36].

The Young-Dupré equation can be expressed for a liquid (L) in contact with a surface (S) by (6) derived from the van Oss et al. approach [34]:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^{\text{LW}} + \Delta G^{\text{AB}} = -A_{LS} (1 + \cos \theta) \gamma \\ &= -2A_{LS} \left(\sqrt{\gamma_S^{\text{LW}} \gamma_L^{\text{LW}}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

First, by a single contact angle measurement with the studied liquid, the apparent interaction energy can be estimated. Second, by contact angle measurements performed with three liquids (presenting distinct polarities), the different contributions of the surface tension can be estimated by

solving (6) for the three liquids. For each liquid, this requires the knowledge of apolar and polar components of the surface tension. In this work, we choose to use water, ethylene glycol, and glycerol as references for the contact angle measurements in order to solve (6). Table 2 lists apolar and polar contributions of the surface tension for these liquids, extracted from the literature. The values of polar contributions (electron-acceptor and electron-donor) available in the literature are very different. Taking into account these significant differences, the calculations are performed with three sets of data from three different sources.

SEM investigations were performed on the Na-mordenite plates. The aim of these characterizations was to evaluate the behavior of the Na-mordenite crystal present at the surface of the plates after hydration or alkaline treatment. SEM images corresponding to the hydrated and treated plates are presented in Figure 2. The observation of the plate surface after an alkaline treatment (Figure 2(c)) indicates that the Na-mordenite crystals remain agglomerated and no modification of the surface is observed.

At a higher enlargement (Figures 2(b) and 2(d)) we can see that the external texture of the Na-mordenite crystals seems to be different after the alkaline treatment (Figure 2(d)). The Si/Al molar ratio of Na-mordenite was determined by XRF spectroscopy and seems to slightly decrease after the alkaline treatment (Si/Al = 5.85 before the treatment and 5.78 after the treatment). It means that silicon atoms are extracted from the surface of the Na-MOR-type zeolite, as suggested by the modification of the external texture observed by SEM (Figure 2(d)).

The contact angles obtained with the three liquids are presented in Table 3. We observe a significant decrease of the contact angles for the treated Na-mordenite plates whatever the liquid is. The estimated surface tension is very close to the one of pure water (72.3 versus 72.8 mN m^{-1} for water) for the untreated Na-mordenite plate.

From (6), we obtain an equation with three variables for each liquid. The solution of the equation set leads to the estimation of γ_S^{LW} , γ_S^+ , and γ_S^- (before and after the alkaline treatment). Table 4 summarizes the estimated values for the apolar and the polar components of the surface tension.

Even if the polar components of the surface tension are different according to the source we used [29–31], the results we obtained show the same tendencies for the three references. The calculations show that the apolar component (Lifshitz-Van der Waals) is very little. Before the alkaline treatment, the polar component corresponds in major part to

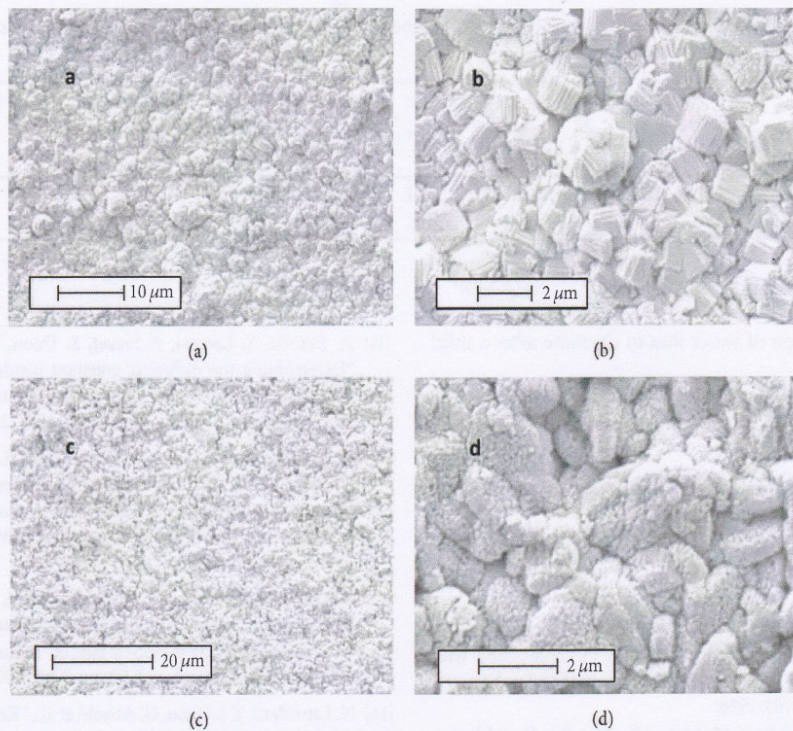


FIGURE 2: SEM photographs of the hydrated ((a) and (b)) and the treated Na-mordenite plates obtained at different enlargement ((c) and (d)).

TABLE 3: Estimation of the surface tension of the treated and the nontreated Na-mordenite plates from the contact angles obtained with water, ethylene glycol, and glycerol.

	Before alkaline treatment		After alkaline treatment	
	γ (mN m ⁻¹)	θ (degree)	γ (mN m ⁻¹)	θ (degree)
Water	—	18.6	—	9.5
Glycerol	—	33.1	—	23
Ethylene glycol	—	20.4	—	15.2
	72.3		77	

the electron-donor contribution of the Lewis acid-base interactions. This is mainly due to the presence of two remaining lone pairs of electrons on the oxygen atoms present at the surface of the zeolite crystals. After the alkaline treatment, some silicon atoms are extracted from the extra framework of the zeolite that induces the apparition of surface defaults corresponding in major part to pseudo-Lewis acid sites and then surface hydroxyl groups. This modification of the surface properties induces an increase of electron-acceptor contribution in the polar component of the surface tension.

The calculation of ΔG_w (the water-membrane surface interaction energy) shows an increase of interaction energy (in absolute value) after the alkaline treatment: $\Delta G_w^1 = -5.95 \times 10^{-21}$ J and $\Delta G_w^2 = -6.46 \times 10^{-21}$ J, respectively. The ratio

of water flux after and before the treatment (or the hydraulic permeability modification) calculated using (3) is 0.88. This result is comparable with the observed permeability drop obtained with the five membranes, which is in the range 0.6–0.9.

4. Conclusion

Experimental filtration tests were performed with pure water before and after a mild alkaline treatment. The hydraulic permeabilities of the different membranes synthesized for this study decrease after the treatment. These observations cannot be explained by a modification of the pore size. Only a modification of the surface interactions between the material and the solvent can explain these results. Contact angle measurements are performed on flat mordenite membranes to investigate the effect of the alkaline treatment. These results are analyzed according to the Lifshitz-van der Waals theory of surface tension. The apolar and polar components of the surface material are estimated. The results show that the major contribution is the polar component and more precisely the electron-donor contribution. After the alkaline treatment, an increase of electron-receptor contribution in the polar component of the tension surface is observed probably due to the presence of surface defaults that increases significantly the surface hydrophilicity.

The water-membrane surface interaction energies are deduced from this investigation and allow the explanation

TABLE 4: Estimation of the surface tension components (mN m^{-1}) of the Na-mordenite layer from the contact angle measurements obtained with three liquids (Table 3).

	Jańczuk et al. [29]			Costanzo et al. [30]			Lee [31]		
	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{AB}	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{AB}
		(γ_s^+)	(γ_s^-)		(γ_s^+)	(γ_s^-)		(γ_s^+)	(γ_s^-)
Before treatment	4.8	22.1	53.6	2.4	18.3	69.5	4.7	21.2	32.9
After treatment	2.3	49.6	34.6	0.2	29.4	71.8	1.7	32.9	31.6

and the quantification of water flux to decrease after a mild alkaline treatment.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

References

- [1] K. E. Geckeler and K. Volchek, "Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers," *Environmental Science and Technology*, vol. 30, no. 3, pp. 725–733, 1996.
- [2] D. Knorr, A. Froehling, H. Jaeger, K. Reineke, O. Schlueter, and K. Schoessler, "Emerging technologies in food processing," *Annual review of food science and technology*, vol. 2, pp. 203–235, 2011.
- [3] L. Peeva, J. da Silva Bural, I. Valtcheva, and A. G. Livingston, "Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade," *Chemical Engineering Science*, vol. 116, pp. 183–194, 2014.
- [4] C. H. Vogel and C. M. Todaro, *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook*, Elsevier, Waltham, Mass, USA, 3rd edition, 2014.
- [5] R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, and K. L. Jones, "Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions," *Separation and Purification Technology*, vol. 77, no. 3, pp. 367–374, 2011.
- [6] A. Nagy, A. Harrison, S. Sabbani, R. S. Munson Jr., P. K. Dutta, and W. J. Waldman, "Silver nanoparticles embedded in zeolite membranes: release of silver ions and mechanism of antibacterial action," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 6, pp. 1833–1852, 2011.
- [7] V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Souillard, and J. Patarin, "Energetics: a new field of applications for hydrophobic zeolites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 33, pp. 8129–8130, 2001.
- [8] I. Khay, T. J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, and J. Patarin, "High pressure intrusion-extrusion of LiCl aqueous solutions in silicalite-1 zeolite: influence on Energetic performances," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 8, pp. 3935–3941, 2014.
- [9] Z. E. Hughes, L. A. Carrington, P. Raiteri, and J. D. Gale, "A computational investigation into the suitability of purely siliceous zeolites as reverse osmosis membranes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 10, pp. 4063–4075, 2011.
- [10] J. Caro, S. Hocevar, J. Kärger, and L. Riekert, "Intracrystalline self-diffusion of H_2O and CH_4 in ZSM-5 zeolites," *Journal of Colloids and Surfaces A*, vol. 6, pp. 213–216, 1986.
- [11] A. Escoda, Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, and A. Szymczyk, "Determining the dielectric constant inside pores of nanofiltration membranes from membrane potential measurements," *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 14628–14635, 2010.
- [12] P. Dutournié, L. Limousy, N. Zouaoui, H. Mahzoul, and E. Chevereau, "Facilitated transport of monovalent salt mixture through ultrafiltration Na-Mordenite membrane: numerical investigations of electric and dielectric contributions," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 397–402, 2011.
- [13] E. Chevereau, L. Limousy, and P. Dutournié, "Use of Mordenite surface acidity properties for the selective separation of halide salts: modification of dielectric effects," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 7, pp. 4003–4010, 2011.
- [14] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold et al., "Key steps influencing the formation of ZSM-5 films on aluminum substrates," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, pp. 1–8, 2012.
- [15] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, and S. L. Suib, "Synthesis of mordenite nanocrystals," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, no. 1, pp. 19–26, 2004.
- [16] Y. X. Zhuang and O. Hansen, "Correlation of effective dispersive and polar surface energies in heterogeneous self-assembled monolayer coatings," *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5437–5441, 2009.
- [17] P. Dutournié, L. Limousy, W. Blel, S. Déon, and P. Fievet, "Understanding of ion transport in a na-mordenite membrane: use of numerical modeling to estimate surface-solute interactions in the pore," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 19, pp. 8221–8227, 2014.
- [18] C. J. van Oss and R. F. Giese, "The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals," *Clays and Clays Minerals*, vol. 43, no. 4, pp. 474–477, 1995.
- [19] H. C. Hamaker, "The London-van der Waals attraction between spherical particles," *Physica*, vol. 4, no. 10, pp. 1058–1072, 1937.
- [20] H. R. Kruyt, G. H. Jonker, and J. T. G. Overbeek, *Colloid Science Volume I: Irreversible Systems*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1952.
- [21] H. B. G. Casimir and D. Polder, "The influence of retardation on the London-van der Waals forces," *Physical Review*, vol. 73, no. 4, pp. 360–372, 1948.
- [22] L. Limousy, P. Dutournié, and E. Chevereau-Landais, "Description of the preferential transport of monovalent salts through Na-mordenite membrane: physico-chemical aspects," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 167, pp. 133–136, 2013.
- [23] J. Bikai, L. Limousy, P. Dutournié, L. Josien, and W. Blel, "Stabilisation of the water permeability of mineral ultrafiltration membranes: an empirical modelling of surface and pore hydration," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, no. 1, pp. 56–62, 2015.

- [24] W. R. Bowen, A. W. Mohammad, and N. Hilal, "Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes—use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy," *Journal of Membrane Science*, vol. 126, no. 1, pp. 91–105, 1997.
- [25] S. Huang, X. Liu, L. Yu et al., "Preparation of hierarchical mordenite zeolites by sequential steaming-acid leaching-alkaline treatment," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 191, pp. 18–26, 2014.
- [26] A. N. C. van laak, R. W. Gosselink, S. L. Sagala, J. D. Meeldijk, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, "Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite," *Applied Catalysis A: General*, vol. 382, no. 1, pp. 65–72, 2010.
- [27] J. Wang, Y. Mo, S. Mahendra, and E. M. V. Hoek, "Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 452, pp. 415–425, 2014.
- [28] J. Wang, D. S. Dlamini, A. K. Mishra et al., "A critical review of transport through osmotic membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 454, pp. 516–537, 2014.
- [29] B. Jańczuk, W. Wójcik, and A. Zdziennicka, "Determination of the components of the surface tension of some liquids from interfacial liquid-liquid tension measurements," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 157, no. 2, pp. 384–393, 1993.
- [30] P. M. Costanzo, R. F. Giese, and C. J. van Oss, "Determination of the acid-base characteristics of clay mineral surfaces by contact angle measurements-implications for the adsorption of organic solutes from aqueous media," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 267–275, 1990.
- [31] L.-H. Lee, "Correlation between Lewis acid-base surface interaction components and linear solvation energy relationship solvatochromic α and β parameters," *Langmuir*, vol. 12, no. 6, pp. 1681–1687, 1996.
- [32] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, "The general theory of van der Waals forces," *Advances in Physics*, vol. 10, pp. 165–209, 1961.
- [33] V. A. Parsegian and B. W. Ninham, "Van der Waals forces in many-layered structures: generalizations of the Lifshitz result for two semi-infinite media," *Journal of Theoretical Biology*, vol. 38, no. 1, pp. 101–109, 1973.
- [34] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems," *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 6, pp. 927–941, 1988.
- [35] C. J. van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, "The role of van der Waals and hydrogen bonds in 'hydrophobic interactions' between biopolymers and low energy surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 111, no. 2, pp. 378–390, 1985.
- [36] W. Wu, R. F. Giese Jr., and C. J. van Oss, "Evolution of the Lifshitz-van der Waals/acid-base approach to determine surface tension components," *Langmuir*, vol. 11, no. 1, pp. 379–382, 1995.

Conclusion générale et perspectives

Le but de cette étude était d'identifier les phénomènes à l'origine des performances hydrauliques et de sélectivité de membranes d'ultrafiltration à bas seuil de coupure ou de nanofiltration. La communauté scientifique s'accorde sur le fait que la sélectivité des solutés dépend des effets stériques, électriques et diélectriques. La détermination directe des propriétés diélectriques reste encore compliquée à ce jour du fait du manque de techniques expérimentales appropriées. Cependant, peu d'études se sont intéressées aux interactions existant entre le solvant et la surface du matériau filtrant pour estimer les performances des membranes. Ce travail avait donc pour but de comprendre l'évolution des propriétés hydrauliques des membranes céramiques durant la phase de stabilisation, d'expliquer les modifications de ces propriétés suite à un traitement alcalin, et également de mettre en évidence la nature des interactions entre le solvant et la couche filtrante.

La première étape de ce travail a consisté à étudier l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes minérales asymétriques lors de la phase de conditionnement. Pour cela, six membranes tubulaires céramiques, dont les couches actives sont assurées par une zéolithe (Na-mordenite - 5 membranes) et du TiO_2 (une membrane commerciale), ont été utilisées. Ces membranes sont constituées d'un support tubulaire en α -alumine. La perméabilité hydraulique (L_p) de chaque membrane a été déterminée pendant la phase de stabilisation via des tests de flux à l'eau. L'évolution de la perméabilité hydraulique des six membranes en fonction du temps montre l'existence de deux phases distinctes : une diminution rapide au cours des premières heures suivie d'une décroissance lente jusqu'à la stabilisation (fin du conditionnement). La présence de ces deux phases semble traduire que le phénomène d'hydratation, durant l'étape de stabilisation de la perméabilité hydraulique, se produit progressivement à différents niveaux au sein de la couche active des membranes.

L'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes a été modélisée mathématiquement, afin de comprendre la relation existant entre les propriétés hydrauliques et la structure des couches actives des différentes membranes. Pour cela, l'évolution globale de la perméabilité hydraulique a été exprimée, sous forme logarithmique, comme la résultante de la somme de deux fonctions : une fonction affine permettant d'approximer la contribution quasi linéaire correspondant à la diminution lente de la perméabilité hydraulique jusqu'à la stabilisation, et une fonction hyperbolique permettant de représenter la décroissance rapide de la perméabilité hydraulique au début de la phase de conditionnement.

En conclusion, la phase de conditionnement des membranes étudiées présente deux étapes : une hydratation rapide de la surface des cristaux de mordenite (hydratation de la mésoporosité : porosité intercristalline) suivie par une hydratation lente des pores de la mordenite (hydratation de la microporosité : porosité intracristalline). Ces résultats ont été corroborés par une étude comparative réalisée sur l'ensemble des six membranes, montrant que le volume microporeux des différentes couches actives des membranes étudiées est proportionnel à la pente de la contribution linéaire. Cette observation a permis de conclure que la présence d'une double porosité dans des membranes zéolithiques en particulier (mésoporosité couplée à une microporosité) peut être détectée de façon simple, au travers de l'observation de l'évolution de la perméabilité hydraulique des membranes lors de la phase de conditionnement.

La deuxième étape de ces recherches a porté sur l'étude des modifications des propriétés de surface de membranes de Na-mordenite avant et après un traitement alcalin léger. Lors de précédents travaux, il a été observé que, suite à un traitement alcalin, les propriétés hydrodynamiques et les taux de rétention des solutions salines étaient modifiés. Pour comprendre ces évolutions, les propriétés de surface des couches actives des membranes zéolithiques (Na-mordenite) ont été analysées.

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées avant et après le traitement alcalin dans le but de comprendre la nature des modifications provoquées sur la zéolithe synthétisée soit sous forme de poudre ou déposée sur des supports plans en alumine. La diffraction de rayons X a permis de vérifier la cristallinité et la pureté des objets zéolithiques obtenus. La microscopie électronique à balayage a permis d'observer la morphologie des couches de mordenite sodique. La fluorescence X a révélé une légère diminution du rapport molaire Si/Al suite au traitement alcalin, ce qui s'explique par une extraction partielle des atomes de silicium initialement présents à la surface des cristaux de mordenite. La manométrie d'adsorption / désorption d'azote a permis de confirmer la présence d'agglomérats de cristaux constituant la couche de Na-mordenite (absence d'une phase amorphe). Les clichés MEB obtenus suite au traitement alcalin ont permis de montrer que le traitement alcalin n'altère que la surface des cristaux de mordenite.

Des mesures de potentiel zêta réalisées sur les poudres de Na-mordenite ont révélé une légère variation du point isoélectrique (de 0,7 à 2) avant et après le traitement, traduisant une diminution l'acidité de surface de la mordenite sodique, ce qui semble confirmer la

diminution du rapport molaire Si/Al déjà observée par fluorescence X. L'estimation de la charge électrique de surface de la couche active a été effectuée via des mesures du potentiel d'écoulement induit, à pH natif. La charge électrique de surface ne varie quasiment pas avant et après le traitement alcalin. Ces résultats montrent que les modifications des propriétés de filtration des membranes suite au traitement alcalin ne sont pas dues à des modifications significatives des charges présentes à la surface des cristaux de mordenite (propriétés électriques quasi identiques avant et après traitement alcalin).

Des tests de mouillabilité ont été réalisés sur les couches actives de membranes planes de mordenite sodique via des mesures d'angles de contact avec 3 solvants polaires : l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol. Ces expériences ont montré une diminution des angles de contact après le traitement alcalin traduisant une augmentation de l'hydrophilicité de surface de la couche de mordenite.

Les composantes polaires et apolaires de la tension superficielle ont été déterminées ainsi que la variation d'énergie d'interaction entre l'eau et la surface des cristaux de mordenite agglomérés (formant la couche filtrante de la membrane) avant et après le traitement alcalin, en utilisant l'équation de Young-Dupré (théorie de Lifshitz – van der Waals des états condensés).

Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation de la composante polaire de la tension de surface (de 69,4 à 74,9 mN.m⁻¹) tandis que la composante apolaire reste faible et quasi constante. Cette modification de la composante polaire induit un changement des propriétés de surface du matériau zéolithique et par conséquent, des performances de filtration de la membrane. L'ensemble de ces résultats a permis d'estimer la contribution des effets diélectriques ($\Delta W_{\text{polaire}}$) liée à la modification des interactions de surface solvant/couche filtrante à partir de la variation de l'énergie libre d'interaction entre le solvant (eau pure) et la surface de la couche filtrante (Na-mordenite) de la membrane avant et après le traitement alcalin ($\Delta G_{w,\text{non-traité}}$ et $\Delta G_{w,\text{traité}}$). La prise en compte de la contribution des effets diélectriques dans l'équation de partage aux interfaces a permis de montrer que le traitement alcalin est responsable de la modification des performances des membranes à la suite de la création d'une couche ultrapolaire sur la surface des cristaux de mordenite, et donc à la surface de la membrane.

La troisième partie de ces recherches a porté sur les modifications des propriétés hydrauliques suite au traitement alcalin des membranes de Na-mordenite. Pour cela, cinq membranes asymétriques ont été utilisées, toutes constituées d'une couche active de Na-mordenite et synthétisées sur des supports tubulaires en α -alumine. Des tests de flux à l'eau ont été réalisés avant et après le traitement alcalin au carbonate de sodium. Les résultats obtenus ont montré une diminution de la perméabilité hydraulique pour toutes les membranes à la suite du traitement.

L'utilisation de l'équation du flux volumique d'un solvant dans un milieu poreux en fonction de l'énergie d'interaction, montre que la diminution de la perméabilité hydraulique est la conséquence d'une augmentation de l'énergie d'interaction eau / surface. Les résultats obtenus lors des tests de mouillabilité présentés précédemment (mesures d'angle de contact de 3 solvants polaires) ont été utilisés. L'exploitation de ces résultats expérimentaux via la théorie de Lifshitz-van der Waals des états condensés montre d'une part que la composante apolaire de la tension de surface est faible et varie peu suite au traitement. Au contraire, la composante polaire de la tension de surface augmente après le traitement. Cette composante polaire est la somme de deux contributions (l'une donneur d'électron, l'autre accepteur d'électron). La connaissance des composantes polaires et apolaires des liquides étudiés (littérature) permet d'estimer les composantes polaires et apolaires relatives au matériau. Avant le traitement, la contribution donneur d'électron est la part majoritaire de la composante polaire de la surface. Celle-ci diminue légèrement suite au traitement et la contribution accepteur d'électron augmente significativement. Le calcul des énergies d'interaction de surface entre l'eau et le matériau membranaire avant et après le traitement alcalin permet d'évaluer de façon théorique l'évolution de la perméabilité hydraulique. Le résultat obtenu par ce biais est tout à fait en accord avec les valeurs trouvées expérimentalement.

Les perspectives à ces travaux de recherche sont nombreuses, pouvant soulever de nouvelles interrogations et donc autant de pistes à explorer. La première est relative à la possibilité de contrôler le rapport molaire Si/Al des matériaux utilisés pour assurer la couche filtrante des membranes zéolithiques au cours de la phase de synthèse, et par conséquent les interactions entre la phase active des membranes et le solvant (l'eau en règle générale). Il serait intéressant de réaliser des membranes ayant des couches actives en matériaux zéolithiques avec des rapports molaires Si/Al très différents (allant de la zéolithe purement silicique à celle dont le rapport Si/Al tend vers 1) afin de maîtriser l'évolution et l'importance

de l'influence du caractère hydrophile / hydrophobe sur les propriétés hydrauliques et les performances des membranes.

Une autre étude envisageable pourrait être orientée vers l'utilisation de plusieurs solvants (polaires et apolaires) pour mieux évaluer l'ampleur des interactions entre solvant et surface membranaire ou entre solvant et solutés, au travers notamment du suivi des perméabilités hydrauliques des membranes et pour estimer l'impact des modifications de la chimie de surface sur la sélectivité des membranes (via la filtration de solutions contenant des solutés ioniques et neutre). En outre, il semble nécessaire d'entreprendre une étude visant à la prise en compte des interactions solvant/surface et solvant-soluté pour l'amélioration des outils de prédiction du transport de matière en UF/NF existant par l'intégration par exemple de l'énergie d'interaction entre le solvant et la surface des matériaux membranaires. Il paraît également intéressant d'étudier les éventuelles modifications pouvant être engendrées par l'échange du cation de compensation Na^+ (déficit de charge dû à la présence des atomes d'aluminium dans la charpente des zéolithes) pour leur conférer de nouvelles propriétés redox, catalytiques ou antibactériennes (notamment par échange avec des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , ...).

Annexes

A.1 Complément sur la caractérisation de la porosité

A.1.1 La méthode BET

La surface spécifique correspond à toute la surface accessible à la molécule d'azote, regroupant ainsi la surface interne conférée par la porosité du matériau et la surface externe. Cette valeur caractéristique est déterminée par la méthode dite BET, du nom de ces inventeurs Brunauer, Emmet et Teller. Généralement appelée S_{BET} (en m^2/g d'adsorbant), la surface spécifique du matériau peut être exprimée, si on considère que toute la surface accessible de l'adsorbant est recouverte par la monocouche de diazote par la relation suivante :

$$S_{BET} = nN_a\sigma = \frac{V_{mono}}{V_{STP}} N_a \sigma$$

avec n , le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à V_{mono}/V_{STP} ($V_{STP} = 22\,414\text{ cm}^3/\text{mol}$).

N_a , le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$),

σ , la surface occupée par une molécule de diazote adsorbée à la surface recouverte de la monocouche. Sa valeur est fixée par l'IUPAC : $\sigma = 0,162\text{ nm}^2$,

V_{mono} , le volume de diazote de la monocouche en cm^3/g d'adsorbant,

En tenant compte des grandeurs connues, on obtient la relation simple suivante :

$$S_{BET} = 4,35 \times V_{mono}$$

La valeur de V_{mono} peut être obtenue graphiquement par lecture sur l'isotherme d'adsorption au point B (figure 18) correspondant à la formation de la monocouche. Ainsi il est possible d'avoir un ordre de grandeur de la surface spécifique.

L'équation du modèle BET au trois paramètres est exprimée en fonction du volume de la monocouche V_{mono} par la relation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_{mono}C} + \frac{C - 1}{V_{mono}C} \times P/P_0$$

avec V , le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3/g STP),

V_{mono} , le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbé (cm^3/g STP),

P_0 , la pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K,

C , une constante exprimée par : $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$,

où E_1 correspond à l'enthalpie d'adsorption de la monocouche sur le solide et E_L l'enthalpie de liquéfaction du gaz. De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont ainsi caractérisées par une grande valeur de la constante C .

Les hypothèses sur lesquelles est basée la méthode BET, incluant en particulier la formation d'une monocouche puis d'une multicouche d'épaisseur infinie lorsque la pression augmente, ne sont pas strictement vérifiées pour les solides microporeux. Le domaine de validité de l'équation se restreint donc aux pressions relatives telles que la représentation de $(P/P_0)/[V(1-P/P_0)]$ en fonction de P/P_0 est une droite dont la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à $1/V_{mono}$ (équation 44). Généralement, ce domaine est limité entre 0,05 et 0,35 et dans le cas des solides microporeux, ne dépasse pas $P/P_0=0,1$.

A.1.2 La méthode BJH

La méthode BJH dédiée à ses auteurs Barrett, Joyner et Halenda est la plus répandue et souvent utilisée pour la détermination du volume poreux et l'estimation de la distribution de taille de pore. Cette méthode implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La méthode BJH consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, comportant une boucle d'hystérésis de type H_1 ou H_2 (Annexe A.1.6.). Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie,
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane,
- la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores :

$$r_K = -0,415 / \log(p/p_0)$$

où r_K est le rayon de Kelvin correspondant au rayon de courbure des condensat dans le tube capillaire (nm),

- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaires dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre,
- on admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de diazote est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact est nul,

- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon de pore r_p est relié au rayon de Kelvin par la relation suivante :

$$r_p = r_K + t$$

A.1.3 La méthode t-plot

La méthode t-plot ou méthode "t" a été développée par de Boer et al. en 1965. Elle se fonde sur l'exploitation de la courbe représentant l'épaisseur de la multicouche de diazote en fonction de la pression relative extraite des isothermes d'adsorption d'azote. Lippens et al. ont établis la relation entre l'épaisseur de la multicouche t , et le rapport entre le volume, V_{ads} , de diazote adsorbé à la pression d'équilibre P et le volume, V_m , de la monocouche de diazote pour 1 g d'adsorbant :

$$t = 3,54 \times \frac{V_{ads}}{V_m}$$

où t s'exprime en Å

Le volume de la monocouche est lié à la surface BET par la relation suivante établie par les auteurs de Boer et al 1962:

$$S_{BET} = 4,37V_m$$

où S_{BET} est exprimée en m^2/g

Cette méthode est souvent utilisée pour le calcul de la surface spécifique et le volume des micropores et des mésopores des matériaux

Pour des isothermes de type I parfaites, le volume microporeux correspond au volume total d'azote adsorbé au sein du matériau. En revanche, lorsque les isothermes reflètent la présence de mésopores ou de surface externe, la méthode t-plot permet de séparer le volume microporeux du volume poreux total. Cette méthode consiste à représenter le volume d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de la multicouche (nommée t). Cette épaisseur est calculée à partir d'une isotherme de référence obtenue sur un matériau non poreux. La méthode t-plot est valable dans le domaine de pression où les micropores sont totalement remplis et où il n'y a pas de condensation dans les mésopores. L'équation de la droite modèle s'exprime alors simplement :

$$V_{ads} = V_{micropores} + kS_{ext} t$$

avec $V_{microporeux}$, le volume d'azote adsorbé remplissant la totalité des micropores à la saturation,

S_{ext} , la surface correspondant à tout ce qui n'est pas des micropores, à savoir les mésopores, les macropores et la surface externe,

t , l'épaisseur de la couche de molécule d'azote adsorbée à P/P_0 (pour la monocouche, $t_{mono} = 0,354$ nm).

A.1.4 La méthode DFT

La DFT (*Density Functional Theory*) introduite par les chercheurs Seaton et al., est l'une des plus récentes méthodes de caractérisation texturale des matériaux poreux. Basée sur la théorie fonctionnelle de la densité, la DFT permet la détermination des volumes poreux et la distribution de taille des pores.

Théoriquement, cette méthode n'est pas limitée en ce qui concerne la taille de pore, ainsi, son analyse s'étend des ultra-micropores aux macropores. Cependant en pratique, la DFT est souvent réservée à l'analyse texturale des matériaux micro et mésoporeux (pour la détermination de la distribution des tailles de pore) et uniquement microporeux (pour l'estimation du volume poreux).

A.1.5. Quelques résultats sur la caractérisation texturale issus de la littérature

Le tableau suivant présente quelques résultats tirés de la littérature des analyses d'adsorption d'azote obtenus sur des matériaux divers.

Tableau A.1.1: Résultats de la caractérisation texturale tirés de la littérature

Auteurs	Surface spécifique en m^2g^{-1} (méthode)	Volume poreux en cm^3g^{-1} (méthode)	Diamètre moyen de pore en nm (méthode)	Matériau
Chevereau et al., 2012	20 (BET)	0,03 (BJH)	9 (BJH)	Mordénite
Limousy et al., 2013	19,8 (BET)	0,03 (BJH)	0,8/8,4 (BJH)	Mordénite
Lauridant, 2012	-	37 (BJH)	-	Aluminium
	-	120 (BJH)	-	Alliage d'aluminium

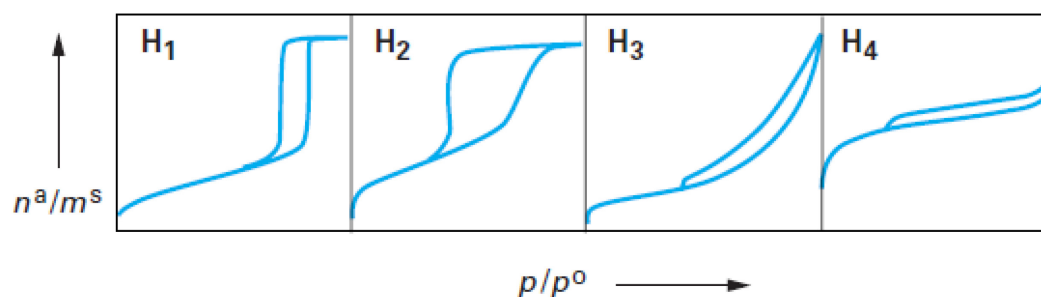
A.1.6. Les boucles d'hystérèses

Les boucles d'hystérésis apparaissent souvent sur certaines isothermes. L'IUPAC a donné une classification des différentes boucles d'hystérésis voir figure A.1.1.

Les boucles d'hystérésis H_1 et H_2 apparaissent sur les isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux. La boucle H_1 présente les branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales, caractéristiques des matériaux adsorbants ayant une distribution étroite des mésoporeux. Tandis que H_2 est observée dans le cas des adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les boucles hystérésis H_3 et H_4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. H_3 est observée dans le cas où l'adsorbant est constitué d'agrégats, cette boucle d'hystérésis peut être attribuée à la condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide mais n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. H_4 est souvent observée dans le cas des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels se produit une condensation capillaire.

Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis observées



A.2 Complément sur la filtration

A.2.1 Photographie du pilote d'UF/NF (MPC)



A.2.2 Tableau des résultats de conditionnement et de détermination du rayon de pores moyen des membranes

Membranes	Nature	Perméabilité hydraulique ($10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)	Rayon de pores/ VB12 (nm)
M1	Na-MOR	2,96	4,6
M2	Na-MOR	4,6	6
M3	Na-MOR	0,78	5,6
M4	Na-MOR	5,6	5,3
M5	Na-MOR	5,34	5,5
M6	TiO ₂	4,4	3
M7	TiO ₂ -Na-MOR	0,86	4,6
M8	Na-MOR-Cu	0,796	6,4
M9	ZSM-5 (24H)	0,219	6,4
M10	TiO ₂	4,96	3,5
M11	ZSM-5 (48H)	1,18	4,5
M12	ZSM-5-bicouche	0,1	1,8

Résumé

L'objet de ce travail concernait la compréhension de l'évolution des propriétés hydrauliques des membranes céramiques d'UF/NF durant l'étape du conditionnement, et suite à un traitement alcalin. Dans un premier temps, une étude expérimentale a été réalisée par des tests de flux à l'eau pure avec 6 membranes minérales asymétriques (Na-mordenite et TiO_2). Ensuite, l'évolution de la perméabilité hydraulique de ces membranes a été modélisée précisément par une fonction mathématique, mettant en évidence deux phases distinctes au cours du conditionnement : une hydratation rapide de la surface des cristaux de Na-mordenite (mésoporosité intercrystalline) suivie d'une hydratation lente des pores de la Na-mordenite (microporosité intracrystalline). Cette étude a également permis de montrer que la cinétique d'hydratation des micropores est proportionnelle au volume microporeux des couches actives. Dans un deuxième temps, des caractérisations physico-chimiques (DRX, MEB, DFX, adsorption N_2), des mesures de propriétés électriques ainsi que des tests de mouillabilité ont été réalisés sur la phase active des membranes de Na-mordenite avant et après un traitement alcalin (filtration d'une solution de carbonate de sodium) dans le but de pouvoir comprendre/expliciter la diminution de la perméabilité hydraulique observée à la suite du traitement alcalin. Les composantes de la tension de surface (polaires et apolaires) et l'énergie d'interaction entre la surface des membranes et les molécules d'eau ont été déterminées via l'équation de Young-Dupré (théorie de Lifshitz-van der Waals des états condensés). L'ensemble des résultats obtenus a montré que la modification des propriétés hydrauliques des membranes est due à une augmentation de l'hydrophilicité de surface de la zéolithe (par la présence des micro-défauts à la surface : extraction des atomes de silicium) provoquant la formation d'une couche ultra-polaire à la surface des cristaux de Na-mordenite.

Mots clés : Membrane zéolithique, conditionnement, perméabilité hydraulique, traitement alcalin, tension de surface, énergie d'interaction surface/solvant, hydrophilicité.

Abstract

The aim of this work was to understand hydraulic properties evolution of mineral UF/NF membranes during the conditioning step and after a mild alkaline treatment. First, experimental tests by filtration of pure water were carried out to determine the membrane permeation flux. Six tubular asymmetric ceramic membranes were studied (Na-mordenite and TiO_2) and a mathematical modelling of the hydraulic permeability (during the conditioning step) was performed. Two separate phases were identified: a fast decrease of the permeability that was attributed to the hydration of the crystal surface of Na-mordenite (inter-crystalline mesoporosity) and then a slow decrease until the stabilization of the permeability that was attributed to the hydration of the Na-mordenite internal pores (intra-crystalline microposity). During this study, it was also shown that the kinetic of micropore hydration is directly proportional to the microporous volume of the membrane active layer. Secondly, physicochemical characterizations, electric properties and contact angle measurements were carried out on the Na-mordenite active phase before and after a mild alkaline treatment (filtration of a sodium carbonate-water solution) to understand/explain the decrease of the hydraulic permeability after the alkaline treatment. The surface tension components (polar and apolar) and the energy of interaction between water molecules and the surface of the active layer were determined via the Young-Dupré equation according to the Lifshitz-van der Waals theory of the condensed states. The whole of these results showed that the modification of the hydraulic properties of the zeolite membranes is due to an increase of the surface hydrophilicity of the surface (surface defects: extraction of the silicon atoms), leading to the formation of an ultra-polar layer on the surface of the zeolite crystals.

Keywords: zeolitic membrane, conditioning step, hydraulic permeability, alkaline treatment, surface tension, surface/water interaction energy, hydrophilicity.